

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

**E.A.P. DE QUÍMICA**

**Evaluación de la deshidratación del aceite de ricino  
(*Ricinus Communis*) y su potencial aplicación como  
lubricante**

**TESIS**

**Para optar el título profesional de Químico**

**AUTOR**

**Francisco Espichan Jáuregui**

**Lima – Perú**

**2011**

## **MIEMBROS DEL JURADO**

MG. Holger Maldonado García-**PRESIDENTE**

Qco. Marco Vicente Guerrero Aquino-**SECRETARIO**

**Asesor de Tesis:**

Dr. Julio Santiago Contreras

Profesor Principal del Departamento de Química Orgánica

## **AGRADECIMIENTOS**

Extiendo mi agradecimiento a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, mi alma mater donde he pasado momentos y horas de estudio, con compañeros y amigos, momentos gratos que recordaré toda la vida. A la Facultad de Química e Ingeniería química por haberme acogido como estudiante donde me forme como profesional. También agradezco a los profesores de los cursos de Química, Doctores, Magister e ingenieros por impartir sus experiencias y conocimientos con el objetivo de formar buenos profesionales.

Al Dr. Julio Santiago Contreras, quien me dio la oportunidad de trabajar como investigador en el laboratorio de química orgánica y me asesoró en la realización de la presente tesis.

Agradezco también a los colaboradores que permitieron la realización de la presente Tesis como a la empresa Neotec Científica que me facilitó la obtención de los Reogramas de los aceites. Al profesor Gilberto Yactayo, por la obtención y la interpretación de los espectros de análisis térmico diferencial. Al profesor Marco Guerrero Aquino, por sus enseñanzas y consejos durante mis estudios de pregrado. A Rosa Avilés Ochante, por su constante apoyo moral durante la realización de la tesis. A Ana María Loayza, por apoyarme en los experimentos durante la realización de la tesis. A mi papá Fabio Espichan Aguirre, por apoyarme en todo mis estudios. A mi madre Ilza Jáuregui Paredes, por su sacrificio constante. A Eugenia Iturbe Maceda por su constante apoyo espiritual durante la realización de la Tesis. A Karina Candia Toribio, una de mis mejores amigas por su apoyo en las correcciones de la redacción de la presente tesis. A todos mis compañeros de estudio que han hecho más fácil el día a día en los estudios y en la realización del trabajo de la tesis.



# Contenido

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>	<b>5</b>
<b>3. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>7</b>
3.1. Lubricantes .....	8
3.1.1. Aceites basados en el Petróleo .....	8
3.1.2. Composición de los aceites base .....	8
3.1.3. Componentes del petróleo crudo.....	9
3.1.4. Características de los HC para el desempeño como lubricantes .....	10
3.2. Aceites Vegetales .....	11
3.2.1. Reacciones químicas de los aceites vegetales .....	12
3.2.1.1. Transesterificación .....	13
3.2.1.2. Epoxidación.....	13
3.3. Aceite de Ricino .....	15
3.3.1. Composición química del aceite de ricino .....	16
3.3.2. Aplicaciones industriales .....	16
3.4. Aceite de ricino deshidratado (DCO).....	17
3.4.1. Composición química del aceite de ricino deshidratado.....	19
3.5. Análisis químico cuantitativo de los aceites vegetales .....	21
3.5.1. Índice de acidez ( IA).....	21
3.5.2. Índice de yodo (I <sub>2</sub> ).....	21
3.5.3. Índice de peróxido (IP).....	22
3.5.4. Índice de hidroxilo (OH) .....	24
3.6. Métodos espectrométricos de caracterización de aceites vegetales .....	25
3.6.1. Espectrometría de masa.....	25
3.6.2. Métodos clásicos de ionización.....	25
3.6.3. Ionización electrónica (EI) .....	25
3.6.4. El espectrómetro de GC-MS .....	27
3.6.5. Caracterización de DCO por GC-MS .....	28
3.7. Métodos espectroscópicos de caracterización de aceites vegetales .....	29

3.7.1.	Caracterización por espectroscopía FTIR de aceites vegetales.....	29
3.8.	Métodos mecánicos de caracterización de aceites vegetales .....	30
3.8.1.	Reología .....	30
3.8.2.	Definición de términos Reológicos .....	30
3.8.3.	La ley básica de la reología.....	32
3.8.4.	Esfuerzo cortante.....	32
3.8.5.	Velocidad de corte.....	33
3.8.6.	Viscosidad dinámica .....	34
3.8.7.	Viscosidad cinemática.....	35
3.8.8.	Curvas de flujo y viscosidad .....	35
3.8.9.	Líquidos newtonianos .....	37
3.8.10.	Líquidos No Newtonianos.....	37
3.8.11.	Comportamiento viscoelástico .....	38
3.8.11.1.	$G^*$ , $G'$ , $G''$ , y factor de pérdida .....	38
3.8.12.	El carácter estructural de la muestra .....	43
3.8.13.	Carácter Gel, si $G' > G''$ .....	44
3.8.14.	Si $G' = G''$ en el rango LVE.....	44
3.8.15.	Fuerza de cedencia (Yield stress).....	44
3.8.16.	Experimentos de dinámica oscilatoria .....	45
3.8.16.1.	Tixotropía.....	46
3.9.	Métodos térmicos de caracterización de aceites vegetales .....	47
3.9.1.	Análisis térmico diferencial .....	47
3.10.	Estabilidad Oxidativa en aceites vegetales.....	49
3.10.1.	Actividad antioxidante (AAO).....	49
3.10.2.	Determinación de la AAO por el método de captura del radical libre.....	50
3.10.3.	Ensayo de DPPH en aceites vegetales .....	52
<b>4.</b>	<b>JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO.....</b>	<b>54</b>
<b>5.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>56</b>
5.1.	Objetivos generales .....	57
5.2.	Objetivos específicos .....	57
<b>6.</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>58</b>

6.1.	Procedimiento de deshidratación del aceite de ricino .....	59
6.2.	Transesterificación de CO y DCO .....	60
6.2.1.	Transesterificación de CO-catálisis básica.....	60
6.2.2.	Transesterificación de DCO-catálisis básica.....	62
6.3.	Caracterización por espectroscopía FTIR de CO y DCO .....	63
6.4.	Estudio de las propiedades reológicas de CO y DCO.....	63
6.5.	Análisis térmico diferencial (DTA) de DCO .....	64
6.6.	Caracterización de FAMES de CO y DCO por GC-MS .....	66
6.7.	Determinación de la AAO por el método de Brand-Williams .....	67
6.8.	Determinación de los índices de calidad para CO y DCO .....	68
6.8.1.	Determinación del IA.....	68
6.8.2.	Determinación del I <sub>2</sub> , método de Wijs .....	69
6.8.3.	Determinación del IP.....	70
6.8.4.	Determinación del OH .....	71
<b>7.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>72</b>
7.1.	Deshidratación de CO .....	73
7.2.	Destilación de FAMES de CO.....	74
7.3.	Transesterificación de DCO .....	74
7.4.	Caracterización por espectroscopía FTIR de CO y DCO .....	75
7.5.	Determinación de las propiedades reológicas de CO y DCO .....	77
7.5.1.	Caracterización reológica de CO y DCO .....	77
7.5.2.	Graficas de control de parámetros reológicos .....	93
7.5.3.	Análisis de resultados reológicos de CO y DCO .....	94
7.6.	Análisis térmico diferencial de DCO .....	95
7.6.1.	Análisis de resultados de DTA de DCO .....	102
7.7.	Determinación de los Índices de calidad de CO y DCO.....	103
7.7.1.	Análisis de resultados de índices de CO y DCO.....	105
7.8.	Caracterización de FAMES de CO y DCO por GC-MS .....	106
7.8.1.	Análisis de resultados de composición de AG de CO y DCO .....	108
7.9.	Diagramas de barras de composición de AG de CO y DCO .....	110
7.10.	Interpretación de los picos más representativos de los espectros de MS .....	122

7.10.1.	Reacciones de fragmentación de los FAMES de CO.....	122
7.11.	Determinación de la AAO .....	125
7.11.1.	Análisis de resultados de la AAO .....	125
7.12.	Análisis quimiométrico.....	127
<b>8.</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>129</b>
<b>9.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>135</b>
<b>10.</b>	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>137</b>
<b>11.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>139</b>
<b>12.</b>	<b>ANEXO .....</b>	<b>143</b>
12.1.	AAO de CO .....	144
12.2.	AAO de DCO .....	145
12.3.	Cinética de inhibición del radical libre DPPH de CO y DCO.....	148
12.4.	Determinación del catalizador en las reacciones de transesterificación.....	150

## INDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Ejemplos de estructuras de No-Hidrocarburos de heterocíclicos, pág. 10
- Figura 2.** a: Triglicérido, b: diglicérido, c: monoglicérido, pág. 11.
- Figura 3.** Reacción de transesterificación de aceites vegetales, pág. 13.
- Figura 4.** Reacción de epoxidación del aceite de soya, pág.14.
- Figura 5.** Formación de mono estólido y poliestólido, derivado de aceite vegetal, pág. 15.
- Figura 6.** Formación de DEC y DENC por pirolisis del ácido ricinoléico acetilado, pág.18.
- Figura 7.** Mecanismo de descomposición térmica del ácido ricinoléico acetilado, pág. 19.
- Figura 8.** Obtención de CLA y NCLA empleando un catalizador ácido, pág. 20.
- Figura 9.** Vista lateral de una fuente por ionización electrónica, pág. 26.
- Figura 10.** Diagrama típico de un GC-MS, pág. 27.
- Figura 11.** FAMES de DCO, en columna SIL-88, pág. 28.
- Figura 12.** Deformación de un cuerpo líquido, pág. 31.
- Figura 13.** Curva de flujo de un líquido newtoniano, pág. 36.
- Figura 14.** Curva de viscosidad de un líquido newtoniano, pág. 36.
- Figura 15.** Diversos tipos de comportamiento de flujo, pág. 38.
- Figura 16.** Diagrama vectorial mostrando a  $G'$ ,  $G''$  y el vector resultante  $G^*$ , pág. 41.
- Figura 17.** Diagrama vectorial mostrando a  $\eta'$ ,  $\eta''$  y el vector resultante  $\eta^*$ , pág. 43.
- Figura 18.** Esquema de un termograma típico de materiales poliméricos, pág. 48.
- Figura 19.** Radical libre DPPH, pág. 51.
- Figura 20.** Influencia de los ácidos grasos insaturados sobre el radical DPPH, pág. 53.
- Figura 21.** Espectro FTIR de CO vs. DCO, pág. 76.
- Figura 22.** Espectro FTIR de DCO-80, pág. 76.
- Figura 23.** Reograma de barrido de amplitud para CO a CSD, pág. 77.
- Figura 24.** Reograma de barrido de amplitud a CSS de CO, pág. 78.
- Figura 25.** Reograma de barrido de frecuencia de CO, pág. 78.
- Figura 26.** Reograma de viscosidad dinámica de CO, pág. 79.
- Figura 27.** Reograma tixotrópico de CO, pág. 80.
- Figura 28.** Reograma de viscoelasticidad de CO, pág. 80.
- Figura 29.** Reograma de barrido de amplitud para DCO-15 a CSD, pág. 81.
- Figura 30.** Reograma de barrido de amplitud a CSS de DCO-15, pág. 81.
- Figura 31.** Reograma de barrido de frecuencia de DCO-15, pág. 82.
- Figura 32.** Reograma de viscosidad dinámica de DCO-15, pág. 83.
- Figura 33.** Reograma tixotrópico de DCO-15, pág. 83.
- Figura 34.** Reograma de viscoelasticidad de DCO-15, pág. 84.
- Figura 35.** Reograma de barrido de amplitud a CSD de DCO-30, pág. 85.
- Figura 36.** Reograma de barrido de amplitud a CSS de DCO-30, pág. 85.
- Figura 37.** Reograma de barrido de frecuencia de DCO-30, pág. 86.
- Figura 38.** Reograma de viscosidad dinámica de DCO-30, pág. 87.
- Figura 39.** Reograma tixotrópico de DCO-30, pág. 87.
- Figura 40.** Reograma de viscoelasticidad de DCO-30, pág. 88.
- Figura 41.** Reograma de barrido de amplitud a CSD de DCO-60, pág. 89.
- Figura 42.** Reograma de barrido de amplitud a CSS de DCO-60, pág. 89.
- Figura 43.** Reograma de barrido de frecuencia de DCO-60, pág. 90.

**Figura 44.** Reograma de viscosidad dinámica de DCO-60, pág. 91.

**Figura 45.** Reograma tixotrópico para DCO-60, pág. 91.

**Figura 46.** Reograma de viscoelasticidad de DCO-60, pág.92.

**Figura 47.** Variación de  $G^*$  y  $\eta^*$  con el tiempo de deshidratación, pág.93.

**Figura 48.** Variación de  $G^*$  (punto gel) y  $\eta^*$  con el tiempo de deshidratación, pág. 94.

**Figura 49.** Análisis térmico diferencial de DCO-15, 30, 60, 80 min, pág. 95.

**Figura 50.** Termograma de DCO-15, se observan las curvas de TGA y DTA, pág. 96.

**Figura 51.** Termograma del aceite de referencia Shell SAE 30, Curva DTA, pág. 97.

**Figura 52.** Termogramas TGA superpuestos de DCO y aceite Shell SAE 30, pág. 98.

**Figura 53.** Termograma de DCO-15 sometido a enfriamiento con  $N_2$  (líquido), pág.99.

**Figura 54.** Termograma de DCO-15 con y sin enfriamiento con  $N_2$  (líquido), pág.100.

**Figura 55.** Variación del IA e OH con el tiempo de deshidratación, pág.103.

**Figura 56.** Variación del  $I_2$  e IP con el tiempo de deshidratación, pág.104.

**Figura 57.** Variación del IA e IP con el tiempo de deshidratación, pág.104.

**Figura 58.** Variación del  $I_2$  e OH con el tiempo de deshidratación, pág.105.

**Figura 59.** DCO e isomerización térmica del ácido Linoléico, pág. 110.

**Figura 60.** Diagrama de barras de la composición de ácidos grasos de CO, pág.110.

**Figura 61.** Diagrama de barras de la composición de ácidos grasos de DCO-15, pág.111.

**Figura 62.** Diagrama de barras de la composición de ácidos grasos de DCO-30, pág.111.

**Figura 63.** Diagrama de barras de la composición de ácidos grasos de DCO-60, pág.111.

**Figura 64.** Cromatograma GC de FAMES del aceite de ricino, pág. 112.

**Figura 65.** Cromatograma GC Overlay FAMES de DCO-15, DCO-30 y DCO-60, pág. 112.

**Figura 66.** Formación del fragmento  $m/z = 59$  desde el ricinoleato de metilo, pág. 122.

**Figura 67.** Formación del fragmento  $m/z = 74$  desde el ricinoleato de metilo, pág. 123.

**Figura 68.** Formación del fragmento  $m/z = 55$ , FAME del ácido 10-undecenoico, pág. 124.

**Figura 69.** PCA, loadings, pág. 127.

**Figura 70.** PCA Scores, pág. 128.

**Figura 71.** Entrecruzamiento del ácido Sebácico con CO, pág. 131.

**Figura 72.** Entrecruzamiento del ácido Sebácico con DCO, pág. 132.

**Figura 73.** Reacción de esterificación y formación de poliestólido de DCO, pág. 133.

**Figura 74.** Determinación de  $IC_{50}$  curva dosis de CO frente a %I de DPPH, pág. 144.

**Figura 75.** Determinación de  $IC_{50}$  curva dosis de DCO-15 frente a %I de DPPH, pág. 145.

**Figura 76.** Determinación de  $IC_{50}$  curva dosis de DCO-30 frente a %I de DPPH, pág. 146.

**Figura 77.** Determinación de  $IC_{50}$  curva dosis de DCO-60 frente a %I de DPPH, pág. 147.

**Figura 78.** Cinética de inhibición de DPPH de CO, pág. 148.

**Figura 79.** Cinética de inhibición de DPPH de DCO-15, pág. 148.

**Figura 80.** Cinética de inhibición de DPPH de DCO-30, pág. 149.

**Figura 81.** Cinética de inhibición de DPPH de DCO-60, pág. 149.

## INDICE DE ABREVIATURAS

AG = ácidos grasos  
AAO = actividad antioxidante  
CO = aceite de ricino.  
CLA = ácido Linoléico conjugado.  
CSD = deformación de esfuerzo controlada.  
CSS = esfuerzo cortante controlado.  
CI = ionización química  
DEC = dobles enlaces conjugados.  
DENC = dobles enlaces no conjugados.  
DCO = aceite de ricino deshidratado.  
DCO-15 = aceite de ricino deshidratado en 15 min.  
DCO-30 = aceite de ricino deshidratado en 30 min.  
DCO-60 = aceite de ricino deshidratado en 60 min.  
DCO-80 = aceite de ricino deshidratado en 80 min.  
DPPH = 2,2-difenil-1-picril-hidrazina.  
DTA = análisis térmico diferencial  
EI = ionización electrónica  
FAMES = ésteres metílicos de ácidos grasos  
FTIR = espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier  
GC-MS = cromatografía de gases acoplado a masas  
G' = módulo elástico  
G'' = módulo viscoso  
HC = Hidrocarburos  
IA = índice de acidez  
IP = índice de peróxido  
I<sub>2</sub> = índice de yodo  
IR = infrarrojo  
LVE = rango lineal viscoelástico  
*mmHg* = milímetro de mercurio  
*m/e* = relación masa-carga  
MS =espectro de masa  
NCLA = ácido Linoléico no conjugado  
NIST = National Institute of Standards and Technology  
OH = índice de hidróxido  
T<sub>eb</sub> = temperatura de ebullición  
TG = Termogravimétrico

## INDICE DE TABLAS

- Tabla 1.** Composición de AG de diversos aceites vegetales, pág. 12.
- Tabla 2.** Composición relativa % ácidos grasos de DCO, pág. 21.
- Tabla 3.** Peso de muestra para la determinación del  $I_2$  por el método de Wijs, pág. 22.
- Tabla 4.** Bandas de Absorción IR representativas de los aceites vegetales, pág. 29.
- Tabla 5.** Deshidratación de CO, pág. 74.
- Tabla 6.** Teb de las fracciones de destilación de CO, pág. 74.
- Tabla 7.** Rendimiento de la reacción de transesterificación de DCO, pág. 74.
- Tabla 8.** Bandas de Absorción significativas FTIR de CO y DCO, pág. 75.
- Tabla 9.** Parámetros reológicos de CO y DCO, pág. 93.
- Tabla 10.** Procesos de cambio de fase de DCO y Aceite Shell SAE 30 por DTA, pág. 101.
- Tabla 11.** Resultados del análisis TG de DCO y aceite Shell SAE 30, pág. 102.
- Tabla 12.** Índices de CO y DCO, pág. 105.
- Tabla 13.** Composición de AG de CO, pág. 106.
- Tabla 14.** Composición de AG de DCO-15, pág. 106.
- Tabla 15.** Composición de AG de DCO-30, pág. 107.
- Tabla 16.** Composición de AG de DCO-60, pág. 107.
- Tabla 17.** Resumen de Composición relativa de AG (%) de CO y DCO, pág. 108
- Tabla 18.** Composición relativa de AG, CLA y NCLA (%) de CO y DCO, pág. 108.
- Tabla 19.** Espectros de MS de los FAMES de CO, pág. 113.
- Tabla 20.** Espectros de MS de FAMES de DCO-60, pág. 118.
- Tabla 21.** Resumen de los valores calculados del  $IC_{50}$  de CO y DCO, pág. 125.
- Tabla 22.** Datos experimentales para determinar el  $IC_{50}$  de CO, pág. 144.
- Tabla 23.** Datos experimentales para determinar el  $IC_{50}$  de DCO-15, pág. 145.
- Tabla 24.** Datos experimentales para determinar el  $IC_{50}$  de DCO-30, pág. 146.
- Tabla 25.** Datos experimentales para determinar el  $IC_{50}$  de DCO-60, pág. 147.



## INDICE DE FOTOS

- Foto 1.** DCO-15, pág. 59.
- Foto 2.** Sistema para deshidratación de CO, pág. 60.
- Foto 3.** Transesterificación de CO, pág.61.
- Foto 4.** Separación de fases del producto de la Transesterificación de CO, pág. 61
- Foto 5.** Sistema de destilación al vacío de FAMEs, pág. 63.
- Foto 6.** Destilado de FAMEs de CO, pág. 63.
- Foto 7.** Analizador Termogravimétrico (TG) Linseis STA PT1600, pág. 65.
- Foto 8.** Iniciando el sistema TG para colocar la muestra y la referencia., pág. 65.
- Foto 9.** Termobalanza y Crisoles, pág. 65.
- Foto 10.** Cierre del sistema para iniciar el análisis TG, pág. 65.
- Foto 11.** Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A, pág. 66.
- Foto 12.** Soluciones de DPPH, pág. 68.
- Foto 13.** Espectrofotómetro UV-visible *Helios γ*, pág. 68.
- Foto 14.** DCO-15, durante su enfriamiento al vacío, pág. 73.
- Foto 15.** DCO-80 min, pág.73.
- Foto 16.** Volátiles condensados durante la deshidratación de CO, pág. 109.

## RESUMEN

En la búsqueda de nuevos fluidos lubricantes, se evaluó la reacción de deshidratación del aceite de ricino catalizada por ácido sulfúrico. La reacción de deshidratación de CO se realizó al vacío (10mmHg), a diferentes tiempos de deshidratación (15-80 min), a una temperatura de 170-200°C y agitación constante. Los aceites obtenidos se designaron como DCO-15, DCO-30, DCO-60 y DCO-80, según el tiempo de deshidratación. La caracterización de la estructura molecular fue realizada por GC-MS. Se determinó el contenido de ácido ricinoléico en CO que fue del 85%. Para DCO se determinó el contenido de CLA y NCLA. Así, para DCO-15, CLA = 39.5% y NCLA = 54%; para DCO-30, CLA = 36.67% y NCLA = 54%; para DCO-60, CLA = 25% y % NCLA = 53%. Los aceites también se caracterizaron mecánicamente por reología y por métodos térmicos de análisis térmico diferencial, DTA. En el análisis reológico se observó para CO y DCO un comportamiento de fluido no Newtoniano clasificándolos como pseudoplásticos. Para el análisis por DTA se utilizó el aceite Shell SAE 30 como aceite de referencia. Se observó que el aceite DCO-60 tiene un mayor rango de estabilidad térmica (20-560°C) comparado con el aceite Shell (60-440°C). Además se determinaron los índices de calidad de los aceites tales como: IP, IA,  $I_2$  e OH. El mayor  $I_2$  se observó para el aceite DCO-15,  $I_2$  = 100.78 (g $I_2$ /100g), mientras que para DCO-80 se observó que  $I_2$  bajó drásticamente  $I_2$  = 28.62 (g $I_2$ /100g) obteniéndose un polímero, mientras que se observó un aumento en el IA, (DCO-15= 4.98 hasta DCO-60 = 9.88 (mg KOH/g)). En el espectro FTIR se observó la señal de OH 3379.36  $\text{cm}^{-1}$  para el aceite CO la cual desaparece para los aceites DCO y la señal de doble enlace a 1652  $\text{cm}^{-1}$ , la cual desaparece para DCO-80, por lo que la viscosidad fue en aumento de acuerdo a la reología. Esto se debería a la formación de estóolidos en los aceites DCO. También, se determinó la AAO de DCO por el método del DPPH, y se observó que el aceite con mejor AAO fue el aceite DCO-30 ( $\text{IC}_{50}$  = 52.27  $\mu\text{g/mL}$ ). Se concluye que el aceite DCO-30 y DCO-60 parecen ser fuertes candidatos como biolubricantes. Se recomienda desarrollar un sistema que permita obtener DCO a escala piloto para observar el desempeño del aceite en motores de automóviles de prueba.

**Palabras claves:** aceite de ricino, aceite de ricino deshidratado, Lubricante, biolubricante, Reología.

# **1. INTRODUCCIÓN**

Los lubricantes tienen excelentes aplicaciones en la industria de automóviles, maquinaria de aviación, transmisiones de helicópteros, etc., que realizan y cumplen funciones críticas que son vitales para el buen funcionamiento del motor tales como reducción de la fricción, eliminación de las partículas de desgaste, incremento en la eficiencia, disminución de las pérdidas de energía, distribución uniforme del calor, entre otras. Los tipos más comunes de lubricantes de uso corriente son los fluidos de transmisión de automóviles, fluidos hidráulicos, fluidos para trabajo en metales, aceites de laminado en frío, fluidos hidráulicos resistentes al calor, aceites para engranajes industriales, aceites de corte y lubricantes para engranajes de automóviles (1). Desde 1991, la demanda mundial de lubricantes ha sido alrededor de 35 millones de toneladas al año. El sector de consumo de lubricantes comprende del 53% de lubricantes de automóviles, 32% de lubricantes industriales, 5% de aceites marinos y 10% de aceites procesados. Se prevé que la demanda mundial de lubricantes aumente en 1.6% al año. La vasta mayoría de estos lubricantes están basados en aceites minerales y son obtenidos principalmente a partir de derivados del petróleo. Se estima que aproximadamente 5-10 millones de toneladas de productos de petróleo ingresan al medio ambiente cada año con más de la mitad terminan contaminando el medio ambiente a través de la pérdida total en aplicaciones, derrames accidentales, usos no recuperables, volatilidad, residuos industriales y municipales, procesos de escorrentía y refinería urbana. Estos lubricantes son altamente tóxicos para el medio ambiente y tienen pobre biodegradabilidad (inferior al 30%). Las fuertes preocupaciones ambientales y crecientes regulaciones sobre contaminación y polución en el medio ambiente ha incrementado la necesidad de lubricantes renovables y biodegradables (2).

Los aceites vegetales pueden ser producidos a gran escala, ya que son de recursos renovables. El uso de aceites vegetales ofrecen un amplio rango de ventajas tales como: alta biodegradabilidad, baja contaminación al medio ambiente, compatibilidad con los aditivos, bajo costo de producción, amplias posibilidades de producción, baja toxicidad, altos puntos de inflamación, y altos índices de viscosidad. Entre las desventajas para el uso como lubricantes se mencionan los puntos de congelación relativamente altos y su baja estabilidad termo oxidativa (3).

La estructura del aceite vegetal ofrece lugares para una funcionalización adicional, permitiendo la mejora de las propiedades técnicas existentes tales como la estabilidad termo oxidativa, propiedades a bajas temperaturas, y lubricidad (4). Los aceites vegetales como lubricantes son medioambientalmente preferidos a los aceites basados en petróleo debido a que ellos son biodegradables y no tóxicos. Otra ventaja incluye una muy baja volatilidad debido al alto peso molecular de la molécula de triglicérido y excelentes propiedades de viscosidad-temperatura. Su grupo éster polar es capaz de adherirse a las superficies metálicas, y por lo tanto posee buena lubricidad. Además, los aceites vegetales poseen un alto poder solubilizante para contaminantes polares y moléculas aditivas. Por otro lado, los aceites vegetales tienen una pobre estabilidad oxidativa, debido a la presencia de protones bis-alílicos. Estos sitios son altamente susceptibles al ataque con radicales y subsecuentemente las moléculas se someten a degradación oxidativa y formar compuestos oxi-polares. Este fenómeno eventualmente resulta en depósitos insolubles e incremento de la acidez del aceite y viscosidad. Los aceites vegetales también muestran una pobre protección contra la corrosión. La funcionalidad del éster hace que la estructura del triglicérido sea susceptible a la descomposición por hidrólisis. Sin embargo estas propiedades se pueden mejorar utilizando una combinación de mezclas adecuadas de aditivos químicos, aceites diluyentes y aceites vegetales de alto oleico (5).

El aceite de ricino es la único recurso comercial que contiene ácido ricinoléico (ácido (9Z, 12R)-12-Hydroxyoctadec-9-enoico) con una importante cuota alrededor del 90%. El aceite de ricino es obtenido de las semillas de *Ricinus communis*, con un rendimiento de alrededor del 50%. No es comestible, virtualmente insoluble en agua, químicamente estable y totalmente biodegradable. Es ampliamente utilizado en aplicaciones oleoquímicas, principalmente en producciones especiales. Brasil es el principal productor primario, donde la planta crece en forma nativa con alta rentabilidad por hectárea (6). El gobierno del Perú ha estimado que la producción de semillas oleaginosas en tierras deforestadas se puede utilizar para producir materia prima. Se estima que 40.000 hectáreas de tierras se requerirán en el uso de *Jatropha* y ricino (7). Los estóridos y ésteres de estórido de aceite de oliva, aceite de ricino o algunas fuentes de ácidos grasos hidroxílicos revelan prometedoras aplicaciones en el campo de los cosméticos, recubrimientos, y lubricantes biodegradables. Los estóridos son formados cuando

el grupo funcional de un ácido graso se une al sitio de una insaturación de otro ácido graso para formar un éster oligomérico (8). Los estólidos son una clase de ésteres derivados de aceites vegetales, producidos por la formación de un carbocatión en el sitio de una insaturación que puede sufrir adición nucleofílica por otro ácido graso, con o sin la migración del carbocatión a lo largo de la cadena, para formar un enlace éster (9).

En los aceites vegetales, debido a los ácidos grasos libres (justificado por el índice de acidez), por reacción de esterificación ácida podría dar lugar a la formación de estólidos. En la presente tesis se utilizará el aceite de ricino. El aceite de ricino será deshidratado utilizando un catalizador ácido y un sistema de vacío, que permitirá obtener aceite de ricino deshidratado. El aceite de ricino deshidratado a diferentes tiempos de deshidratación será evaluado por sus propiedades físico-químicas, térmicas y mecánicas para determinar su potencial uso como biolubricante.

## **2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La investigación se centra en la evaluación del aceite de ricino deshidratado para su utilización como biolubricante. La mayoría de lubricantes actuales provienen de materia prima basada en petróleo, que son tóxicos para el medio ambiente, no biodegradables a cortos periodos de tiempo y difícil de disponer después de su uso. Por otro lado, los aceites vegetales no son tóxicos y son biodegradables. La fracción oleosa de semillas de *Ricinus communis* contiene gran cantidad de ácido ricinoléico que es un ácido hidroxilado. Esta propiedad estructural le ha dado un único lugar como fuente biológica para la síntesis industrial de gran variedad de compuestos. Durante la investigación se planteará un sistema que permitirá obtener aceite de ricino deshidratado a escala de laboratorio. Se investigará los cambios producidos antes y después de la reacción de deshidratación mediante la evaluación de propiedades químicas en aceites tales como índice de acidez, índice de yodo, índice de peróxido e índice de hidróxido. Asimismo su actividad antioxidante que permitirá evaluar su estabilidad oxidativa. El análisis térmico diferencial permitirá obtener información acerca de su estabilidad térmica y el análisis reológico sobre sus propiedades mecánicas. La caracterización de la estructura molecular se realizará por GC-MS por derivatización del aceite deshidratado al obtener los ésteres metílicos de ácidos grasos por medio de una reacción de transesterificación.



### **3. MARCO TEÓRICO**

### **3.1. Lubricantes**

#### **3.1.1. Aceites basados en el Petróleo**

Los modernos lubricantes son formulados desde un rango de fluidos base y aditivos químicos. El fluido base tiene varias funciones pero es primariamente la lubricación que provee la capa de fluido para separar las superficies móviles. También elimina el calor y el desgaste de partículas al minimizar la fricción. Muchas propiedades de los lubricantes son mejorados o creados por la adición de aditivos químicos especiales al fluido base, por ejemplo la estabilidad a la oxidación y la degradación en un aceite de motor se mejora por la adición de antioxidantes, mientras que la presión extrema y propiedades necesarias para anti-desgaste necesarias en la lubricación de engranajes se crean por la adición de aditivos especiales. El fluido base actúa como portador para estos aditivos y por lo tanto debe ser capaz de mantenerlas en la solución bajo todas las condiciones normales de trabajo. La mayoría de lubricantes fluidos base son producidos por refinación del petróleo crudo. Se estima que la demanda a nivel mundial para aceites basados en petróleo fueron 35 Mt en 1990 y se ha mantenido estable desde entonces. Las razones para la predominancia de aceites basados en petróleo refinado son simples y obvias: performance, disponibilidad y precios. Las operaciones de refinación de petróleo a gran escala producen aceites base con excelente rendimiento y modernas formulaciones lubricantes a precios económicos. Los fluidos base no derivados del petróleo son utilizados cuando son necesarias propiedades especiales, cuando los aceites a base de petróleo son escasos o cuando la sustitución por productos naturales es practicable o deseable.

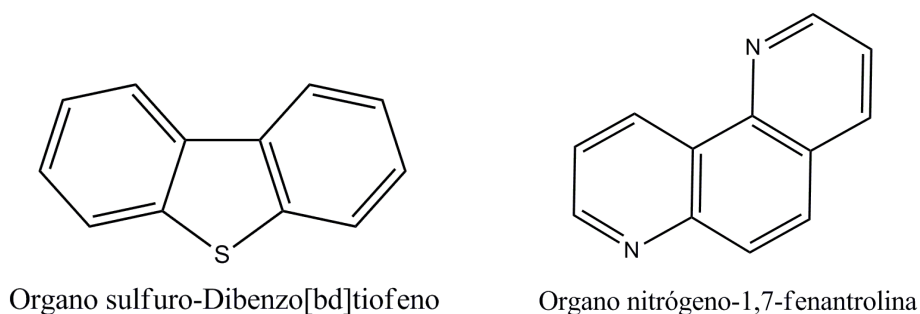
#### **3.1.2. Composición de los aceites base**

El petróleo crudo es el resultado en teoría de procesos físicos y químicos que han actuado por miles de años sobre los restos enterrados de animales y plantas. Aunque el petróleo se forma usualmente en fuentes de rocas madre de grano fino, este puede migrar en reservorios de rocas más permeables y grandes acumulaciones de petróleo, los campos petrolíferos, son accesibles por perforación. Cada campo petrolífero produce diferentes petróleos crudos que varían en composición química y propiedades físicas. Algunos petróleos crudos, tienen un bajo

contenido de azufre y fluyen fácilmente, mientras que otros pueden contener ceras y solo fluir cuando se calientan, sin embargo, otros contienen grandes cantidades de asfalto de muy alto peso molecular.

### **3.1.3. Componentes del petróleo crudo**

Los componentes del petróleo crudo pueden ser clasificados en unas pocas categorías amplias categorías. Algunos de estos componentes tienen propiedades deseables en un lubricante mientras que otros tienen propiedades que van en detrimento. Los hidrocarburos predominan en todos los petróleos crudos y pueden ser posteriormente sub-divididos en: alcanos, conocidos como parafinas, con estructura lineal saturada o de cadena ramificada. Alquenos, conocidos como olefinas, moléculas insaturadas, pero comparativamente raras en petróleos crudos. Ciertos procesos de refinamiento producen grandes cantidades de alquenos por cracking o deshidrogenación. Alicíclicos, conocidos como naftenos, son estructuras cíclicas saturadas basadas en anillos de 5 o 6 miembros. Aromáticos, estructuras cíclicas con dobles enlaces conjugados, principalmente basados en el anillo de 6 miembros del benceno. Los No-hidrocarburos: muchos compuestos orgánicos en el petróleo crudo incorporan otros elementos, algunas veces dentro de una estructura de anillo o como grupos funcionales unidos a una estructura de hidrocarburo. Los compuestos organosulfúricos son generalmente más prevalentes que moléculas conteniendo oxígeno o nitrógeno, mientras que los organometálicos están usualmente presentes como trazas. Dentro del intervalo apropiado del punto de ebullición para aceites base para lubricantes, la mayoría de todos los compuestos organosulfúricos y organonitrógenos son moléculas heterocíclicas (Figura 1). En contraste, las principales moléculas que contienen oxígeno son ácidos carboxílicos como ácidos alifáticos saturados o ácidos ciclo alcanos (ácidos nafténicos). También pueden ocurrir trazas de compuestos fenólicos y furanos.



**Figura 1.** Ejemplos de estructuras de No-Hidrocarburos de heterocíclicos de azufre y nitrógeno.

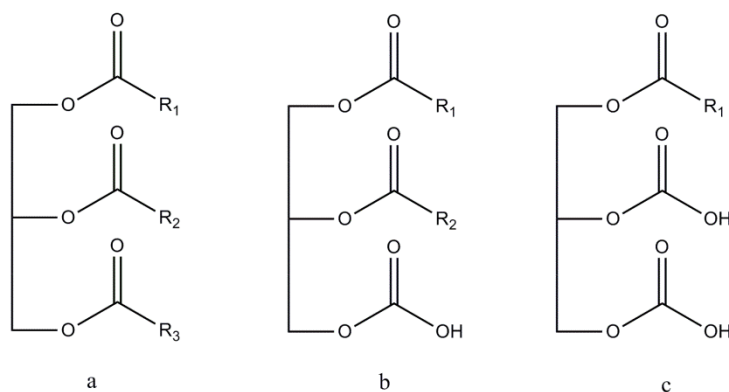
### 3.1.4. Características de los HC para el desempeño como lubricantes

Los No- hidrocarburos son propensos a la oxidación o degradación y son perjudiciales para el rendimiento del lubricante. Sin embargo las moléculas organosulfúricas son conocidas por actuar como antioxidantes de origen natural y es frecuentemente deseable retener algunos de ellos en un aceite base refinada. Los alcanos, alicíclicos y aromáticos del mismo peso molecular tienen marcadamente diferentes características físicas y químicas. Las características físicas afectan la viscosimetría del lubricante, y la estabilidad química de cada clase a la oxidación y degradación es muy importante en su uso. Los alcanos, una de las tres principales clases, tienen una relativamente baja densidad y viscosidades para sus pesos moleculares y puntos de ebullición. Ellos tienen una buena características de viscosidad/temperatura, v.g. ellos muestran un relativamente pequeño cambio en la viscosidad con el cambio de temperatura. Los alcanos lineales, o n-parafinas en el intervalo de punto de ebullición del lubricante tienen buenas características de viscosidad/temperatura, pero sus altos puntos de ebullición hacen que cristalicen fuera de la solución en forma de ceras. En contraste, alcanos altamente ramificados no son cerosos pero tienen menores características de viscosidad frente a la temperatura. En general, los alcanos también tienen una buena característica de viscosidad frente a la presión, son razonablemente resistentes a la oxidación y particularmente tienen una buena respuesta a los inhibidores de la oxidación. Los compuestos alicíclicos tienen densidades más altas y viscosidades para su peso molecular comparado a los alcanos. Una ventaja de los alicíclicos es que tienen un bajo punto de ebullición y por eso no contribuye a la formación de ceras, sin embargo una desventaja es que tienen inferiores características de viscosidad/temperatura. Los aromáticos tienen densidades y viscosidades

que son altas. Las características de viscosidad/temperatura son en general más pobres pero los puntos de ebullición son bajos. Aunque ellos tienen el mejor poder de solvencia a los aditivos, su estabilidad a la oxidación es pobre. En cuanto a los alicíclicos aromáticos de un solo anillo con cadenas laterales largas, alquilbencenos, pueden ser componentes deseables de los aceites de base (10).

### 3.2. Aceites Vegetales

Los aceites vegetales están compuestos principalmente de triglicéridos (cerca del 90%) con menores cantidades de mono y diglicéridos, así como de ácidos grasos libres (11). Los mono, di y triglicéridos son ésteres de ácidos grasos con la glicerina (Figura 2), también están presentes otros compuestos como fosfolípidos, esteroides y sus ésteres, tocoferoles, hidrocarburos, vitaminas liposolubles, ácidos grasos saturados como palmítico y esteárico junto con ácidos grasos insaturados como el oleico y linoléico (12), y cantidades significativas de ácido láurico, mirístico y erúico. Por ejemplo el contenido de ácido oleico insaturado es típicamente 55-85% en aceite de oliva, cerca de 60% en aceite de colza y cerca de 40% en aceite de palma (13, 14). Por otro lado, el ácido palmítico es también un componente ácido prominente en el aceite de palma (cerca del 45%), mientras se pueden encontrar cantidades menores (<5%) de este ácido en aceites de oliva y colza. En contraste, el aceite de ricino está prácticamente comprendido de ácido ricinoléico monoinsaturado (cerca del 90%) con menores cantidades de ácido oleico y palmítico (15, 16). En la tabla 1 se da la composición relativa de los aceites vegetales, esta no necesariamente es constante ya que varía de acuerdo al lugar de origen.



**Figura 2.** a: Triglicérido, b: diglicérido, c: monoglicérido (17)

**Tabla 1.** Composición de AG de diversos aceites vegetales (17)

Ácido graso (%)	Aceite de ricino (%)	Aceite de linaza (%)	Aceite de palma (%)	Aceite de colza (%)	Aceite de soya (%)	Aceite de girasol (%)
Palmítico	1,5	5	39	4	12	6
Estearico	0,5	4	5	2	4	4
Oleico	5	22	45	56	24	42
Linoléico	4	17	9	26	53	47
Linolénico	0,5	52	-----	10	7	1
Ricínolico	87,5	-----	-----	-----	-----	-----
Otros	-----	-----	2	2	-----	-----

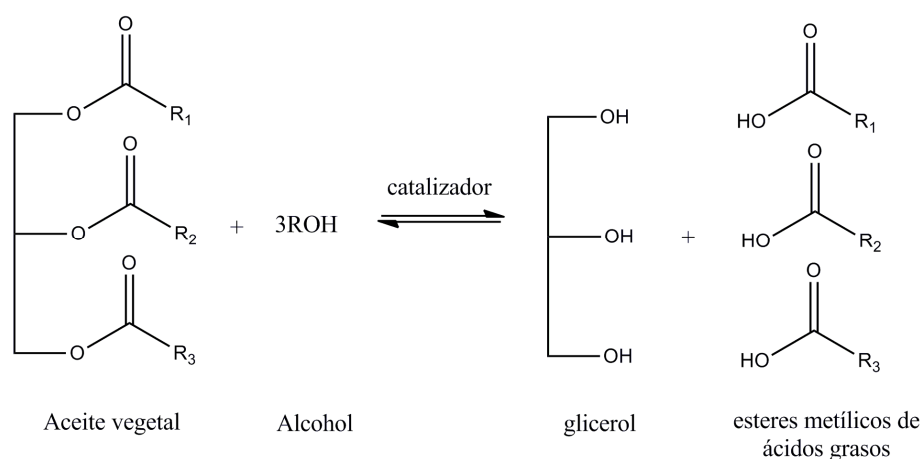
### 3.2.1. Reacciones químicas de los aceites vegetales

El aceite vegetal presenta en su estructura química lugares específicos que pueden ser modificados y funcionalizados por reacciones específicas con diversos sistemas catalíticos para convertirlos en derivados útiles que puede ser utilizado en distintas aplicaciones. Por ejemplo por medio de la reacción de hidroformilación se pueden formar poli-aldehídos y subsecuentemente convertir los poli-aldehídos a polioles, poliácidos y poliamidas (18).

A continuación, se presentan tres tipos de reacciones químicas en los aceites vegetales con aplicaciones en el campo de los biocombustibles y biolubricantes.

### 3.2.1.1. Transesterificación

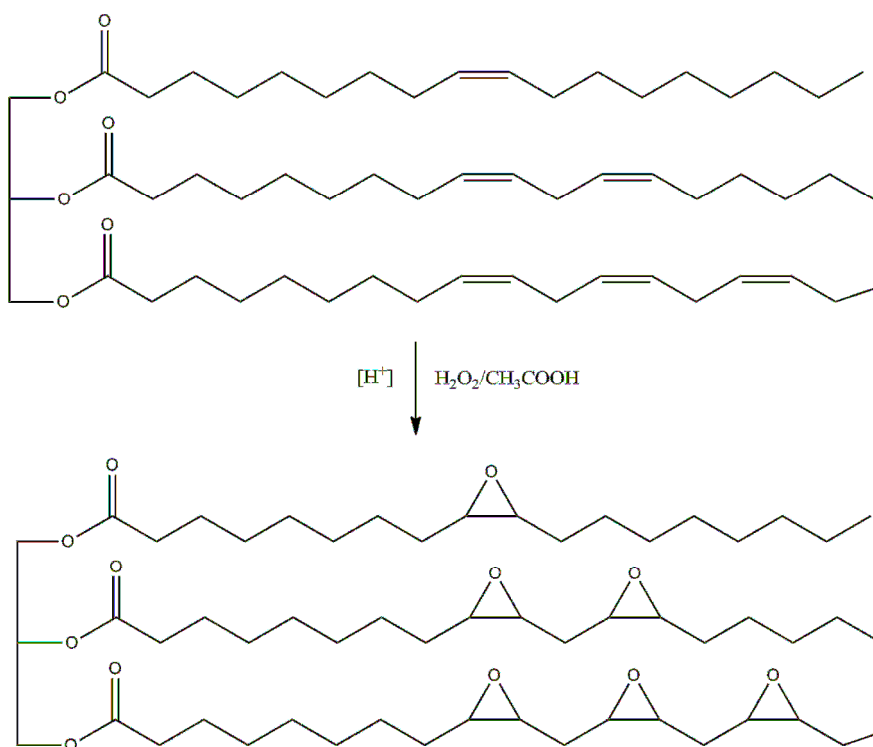
La conversión química del aceite en su correspondiente éster de ácido graso se llama transesterificación. La transesterificación se lleva a cabo en presencia de algunos catalizadores homogéneos tales como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico y catalizadores heterogéneos tales como óxidos metálicos o carbonatos. La transesterificación (Figura 3) es un proceso de intercambio del grupo alcoxi compuesto de un éster por otro alcohol. Los aceites vegetales pueden entonces ser transesterificados por calentamiento con un gran exceso de metanol anhidro y un catalizador (19-21).



**Figura 3.** Reacción de transesterificación de aceites vegetales (20)

### 3.2.1.2. Epoxidación

La epoxidación de cualquier aceite vegetal se puede lograr utilizando perácidos, preformados o formados *in-situ*, al hacer reaccionar un ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno concentrado para formar un ácido per-carboxílico, que dona un átomo de oxígeno al doble enlace de la cadena de ácido graso del aceite. El ácido peracético es extensamente utilizado en la industria. En la Figura 4 se observa la reacción química de epoxidación de los dobles enlaces del aceite de soya (21-23).

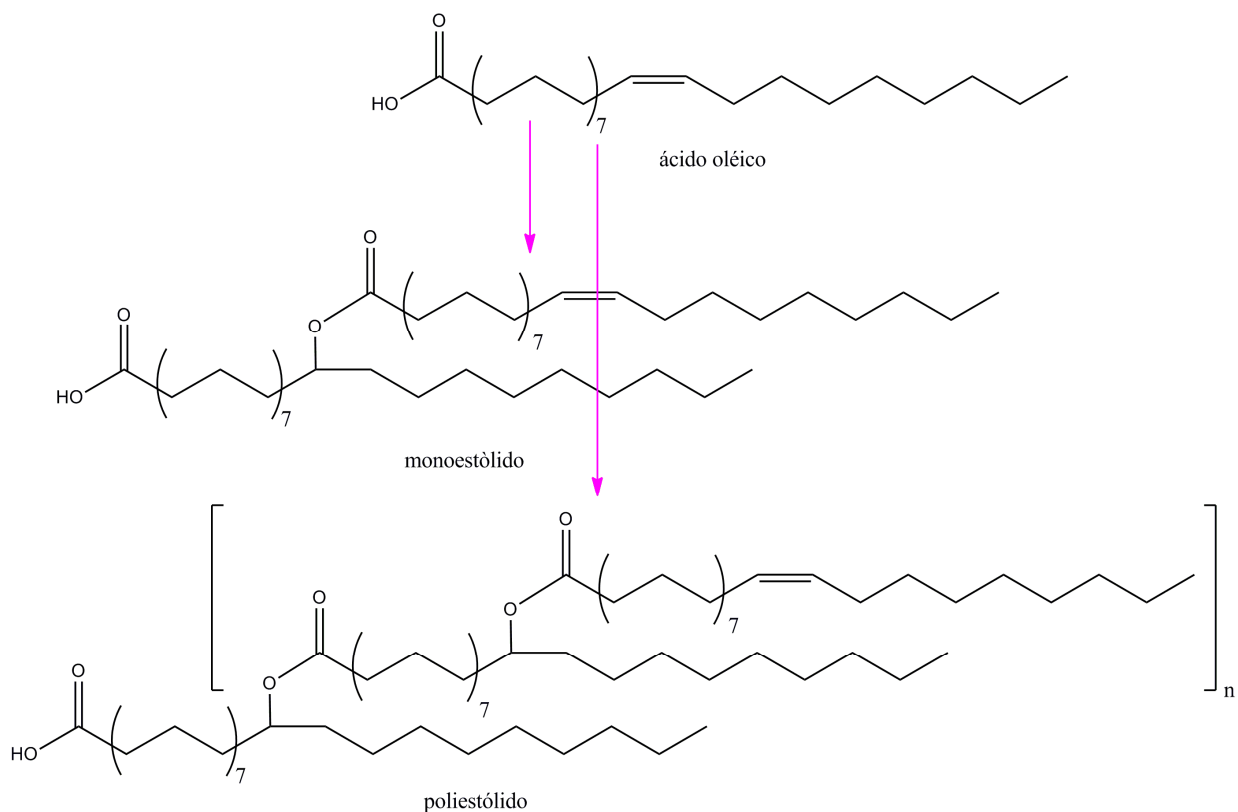


**Figura 4.** Reacción de epoxidación del aceite de soya (23)

### 3.2.1.3. Formación de estólidos

Los estólidos son formados cuando un ácido graso forma un éster unido al sitio de una insaturación de otro ácido graso (Figura 5). La estructura de los poliestólidos, contienen más de un éster unido, y los monoestólidos contiene solo un éster unido. Estos compuestos tienen una variedad de potenciales aplicaciones como lubricantes, grasas, plásticos, tintas, cosméticos y surfactantes (24, 25).





**Figura 5.** Formación de mono estólido y poliestólido, derivado de aceite vegetal (26)

### 3.3. Aceite de Ricino

El aceite de ricino se obtiene de la extracción o expresión de la semilla de la planta conocida como higuera (*Ricinus communis*) de la familia Euphorbiaceae. El aceite de ricino es un aceite viscoso, amarillo pálido, de baja volatilidad y no secante, de sabor insípido y algunas veces es usado como purgante. Este tiene un ligero olor característico mientras que el aceite crudo tiene un sabor ligeramente acre que produce náuseas después de probarlo. En comparación con otros aceites vegetales, éste tiene una buena vida útil y no se vuelve rancio al menos que se le someta a un excesivo calentamiento. El mayor exportador mundial de aceite de ricino es la India, otros grandes productores son China y Brasil.

Existen diferentes variedades de semillas de ricino pero en promedio, contienen cerca de 46 a 55% de aceite por peso (27).

### **3.3.1. Composición química del aceite de ricino**

La química del aceite de ricino se caracteriza por su alto contenido de ácido ricinoléico, el cual presenta tres grupos funcionales en la molécula. Estos son: **(1)** el grupo carboxílico que puede proveer un amplio rango de esterificaciones; **(2)** un único punto de insaturación que puede ser alterado por hidrogenación o epoxidación o vulcanización; y **(3)** el grupo hidroxilo que puede ser acetilado o alcoxilado, puede ser removido por deshidratación para incrementar la insaturación para producir un aceite semi-secante. La posición del grupo hidroxilo es tan reactiva que la molécula se puede dividir en ese punto por pirólisis a altas temperaturas y por fusión cáustica para producir productos rentables de longitud de cadena más corta. La presencia del grupo hidroxilo en el aceite de ricino añade una mayor estabilidad al aceite y a sus derivados mediante la prevención de la formación de hidroperóxidos. El ácido ricinoléico comprende cerca del 89% del ácido graso en el aceite. Otros ácidos grasos que están presentes son: Linoléico (4.2%), oleico (3.0%), esteárico (1%), palmítico (1%), dihidroxi esteárico (0.7%), ácido Linoléico (0.3%), y ácido eicosanoico (0.3%). El aceite está caracterizado por una alta viscosidad aunque es inusual para un aceite vegetal. Este comportamiento se debe en gran parte a los enlaces de hidrógeno de sus grupos hidroxilo. Es soluble en alcoholes en cualquier proporción pero tiene solamente una solubilidad limitada en solventes alifáticos de petróleo.

### **3.3.2. Aplicaciones industriales**

Aunque el aceite de ricino no es un aceite comestible, es mucho más versátil que otros aceites vegetales ya que es ampliamente utilizado como material de partida para muchos productos químicos industriales debido a que presenta una estructura única. Es uno de los aceites vegetales que ha encontrado aplicaciones en muchas industrias químicas. Es materia prima para pinturas, recubrimientos, tintas, lubricantes y una gran variedad de otros productos.

Debido a la funcionalidad de su grupo hidroxilo, el aceite es adecuado para ser utilizado en reacciones con isocianato para producir elastómeros de poliuretanos.

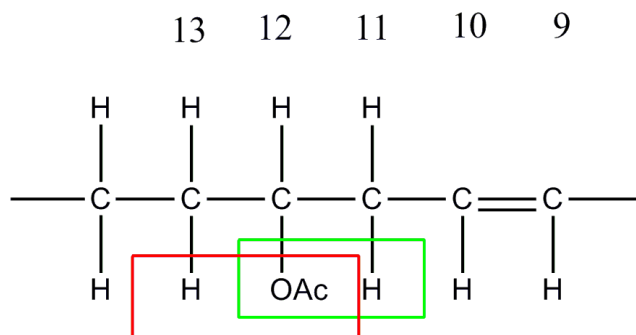
El ácido Sebácico, ácido carboxílico de 10 carbonos, es manufacturado por calentamiento del aceite de ricino a altas temperaturas (cerca de 250°C) con álcali. Este tratamiento resulta en la saponificación del aceite de ricino a ácido ricinoléico que es entonces fragmentado para dar alcohol caprílico (2-octanol) y ácido Sebácico. El ácido Sebácico y el diisocianato de hexametileno reaccionan a través de una polimerización por condensación para dar nylon-6, 10. Además, el éster del ácido Sebácico puede ser usado como plastificante para resinas vinílicas (27).

### **3.4. Aceite de ricino deshidratado (DCO)**

El aceite de ricino deshidratado es preparado por remoción del grupo hidroxilo y un átomo de hidrógeno adyacente de la cadena del ácido ricinoléico en forma de agua para formar una cadena de ácido octadecadienónico, con los dobles enlaces en las posiciones (9, 12) o en las posiciones (9, 11). Se han desarrollado diversos métodos para los efectos de esta deshidratación, y su éxito está demostrado por los diversos aceites de ricino deshidratado ahora comercializado y su amplia aceptación en la industria de protección de capa. Brevemente, estos métodos se dividen en tres métodos: (a) deshidratación térmica del ácido ricinoléico, destilación y esterificación del producto con glicerol; (b) deshidratación térmica del aceite de ricino catalizada con ácidos tales como ácido sulfúrico y ácidos persulfúricos, pentóxido de fósforo, óxidos metálicos, y bisulfatos metálicos alcalinos; y (c) descomposición térmica de ésteres de aceite de ricino tales como el acetato, ftalato, y octadecanodienoato.

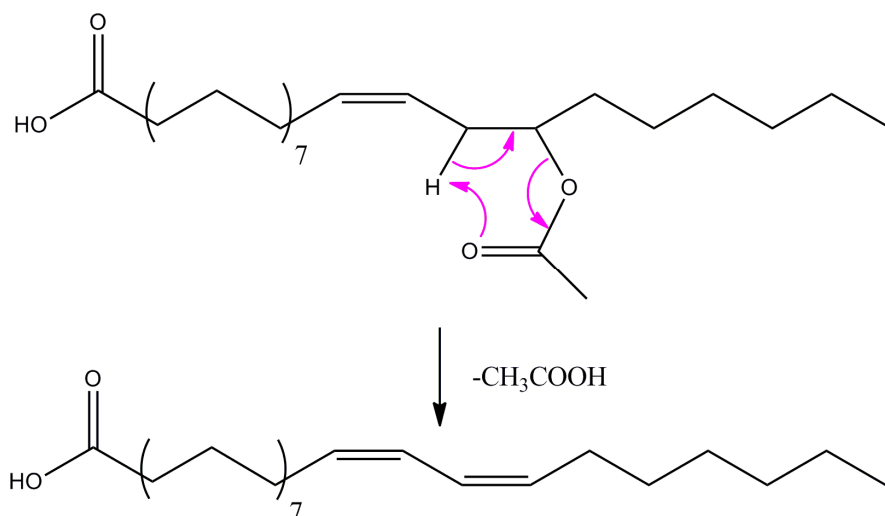
Por el uso de un exceso de anhídrido acético, el aceite de ricino es fácil y cuantitativamente acetilado. Hay evidencias de que la facilidad de la descomposición térmica de diferentes ésteres varía con el tipo de alcohol presente e incrementa en el orden: primario, secundario, terciario; y corresponde así al orden de la deshidratación de alcoholes. Existe una relación muy estrecha entre la descomposición del aceite de ricino acetilado y la descomposición del ricinoleato de metilo acetilado. Desde el punto de vista cinético la descomposición de una molécula de ácido ricinoléico acetilado no debe diferir sustancialmente de la descomposición de tres moléculas de ricinoleato de metilo acetilado. Un análisis de los productos ha mostrado la presencia de dobles enlaces conjugados y no conjugados. Estos se forman debido a que el átomo de hidrógeno que se aparea con el grupo acetato puede provenir de cualquiera de los

átomos de carbono 11 o 13 de la cadena del ácido ricinoléico, enumerado a partir de la posición del grupo carbonilo (Figura 6).



**Figura 6.** Formación de DEC y DENC por pirolisis del ácido ricinoléico acetilado

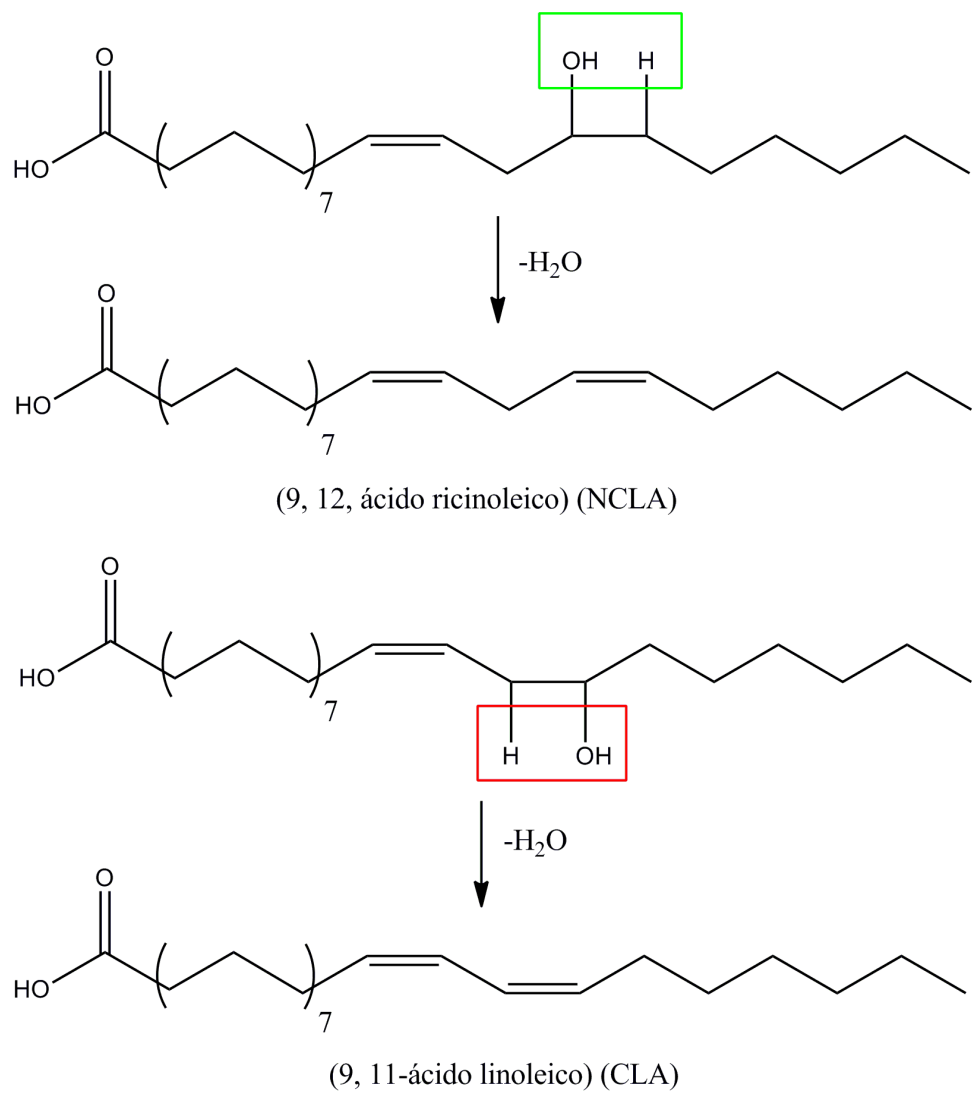
Por lo tanto simultáneamente se producen dos reacciones que no pueden ser cinéticamente idénticas. Además, la presencia de dos dobles enlaces en cada cadena, teóricamente permite la formación de cuatro formas de isómeros geométricos, y nuevamente las reacciones que conducen a estos isómeros no pueden ser idénticas en la velocidad o energía de activación. El mecanismo de reacción para la descomposición de ésteres y de compuestos similares ha sido discutido por Ingold, Hurd, y Stevens. Según sus puntos de vista, el paso inicial es la quelación a través de un enlace de hidrógeno intramolecular. Entonces el protón del átomo de carbono beta con respecto al átomo de oxígeno es transferido al oxígeno carbonilo, se divide el otro enlace carbono-oxígeno, y el resultado del reordenamiento de los fragmentos da ácido acético y una molécula con un nuevo doble enlace. Este mecanismo propuesto ha sido considerado cuidadosamente, y no se han encontrado nuevas evidencias a favor o en contra (Figura 7).



**Figura 7.** Mecanismo de descomposición térmica del ácido ricinoléico acetilado

### 3.4.1. Composición química del aceite de ricino deshidratado

La deshidratación puede conducir a la formación de dos nuevos productos, uno de ellos conteniendo dos dobles enlaces en posición aislada o no conjugados (NCLA), los otros conteniendo dos dobles enlaces conjugados (CLA). En la tabla 2 se da la composición de ácidos grasos del aceite de ricino y el aceite de ricino deshidratado. Para el aceite de ricino se observa una alta composición de ácido ricinoléico, que luego de la deshidratación, se convierte casi totalmente a CLA y NCLA. Las dos posibles reacciones que pueden darse dentro de la molécula del ácido ricinoléico utilizando un catalizador ácido para producir los ácidos CLA y NCLA se describen en la Figura 8 (28).



**Figura 8.** Obtención de CLA y NCLA empleando un catalizador ácido

**Tabla 2.** Composición relativa % ácidos grasos de DCO (29).

AG	CO	DCO
16:0	1.0	1.2
18:0	1.2	1.5
18:1	3.8	4.0
18:2 NCLA	4.5	48.0
18:2 CLA	----	37.0
18:1, OH	88.0	5.0
otros	1.5	3.3

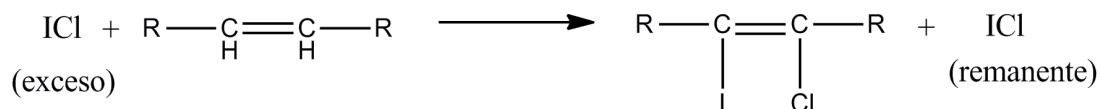
### 3.5. Análisis químico cuantitativo de los aceites vegetales

#### 3.5.1. Índice de acidez ( IA)

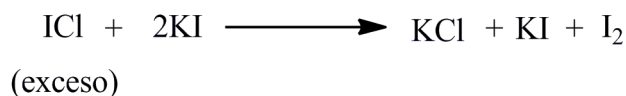
El índice de acidez es el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos libres en un gramo de muestra. Se aplica a grasas y aceites crudos o refinados de animales, vegetales y marinos, y varios productos derivados de ellos (30).

#### 3.5.2. Índice de yodo (I<sub>2</sub>)

El índice de yodo es la medida de la insaturación de grasas y aceites y es expresada en términos del número de gramos de yodo absorbido por 100 gramos de muestra (% de yodo absorbido). Este está basado en el hecho de que los halógenos reaccionan con los dobles enlaces alifáticos de forma que se pueda cuantificar. Inicialmente la muestra está mezclada con la solución Wijs, que contiene un exceso de monocloruro de yodo (ICl). El ICl se une a los dobles enlaces de la siguiente manera (30-32):



El ICl remanente puede ser determinado con la adición de yoduro de potasio. El yoduro de potasio reduce el exceso de ICl a I<sub>2</sub>:



Que puede ser determinado por titulación con una solución estandarizada de tiosulfato de sodio.

Cuando se determina el índice de yodo sobre muestras que contienen sistemas conjugados, el resultado no es una medida del valor total de las insaturaciones, sino que es un valor empírico indicativo de la cantidad de insaturaciones presentes. En la tabla 3 se indica la cantidad de muestra requerida para la determinación del índice de yodo por el método de Wijs en función del índice de yodo estimado.

**Tabla 3.** Peso de muestra para la determinación del I<sub>2</sub> por el método de Wijs.

Índice de yodo	Aceites normales, pesos de muestra para un exceso de reactivo de 100-150%	Aceites conjugados, pesos de muestra para un exceso de reactivo de 115-135%
80	0.3175-0.3969	0.3377-0.3691
90	0.2822-0.3528	0.3002-0.3281
100	0.2540-0.3175	0.2702-0.2953
110	0.2309-0.2886	0.2456-0.2684
120	0.2117-0.2646	0.2252-0.2461
130	0.1954-0.2442	0.2078-0.2271
140	0.1814-0.2268	0.1930-0.2109

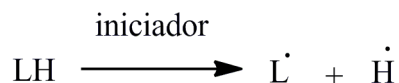
### 3.5.3. Índice de peróxido (IP)

El índice de peróxido de un aceite o grasa se define como la medida del contenido de oxígeno activo, expresado en términos de mili equivalentes de oxígeno por 1000g de grasa, o como mili moles de peróxido por kilogramo de grasa (1 mili mol = 2 mili equivalentes).

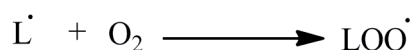
La auto oxidación es una reacción química que usualmente se da a temperatura ambiente entre el oxígeno atmosférico y el lípido como sustrato. En presencia de un iniciador, tal como luz,



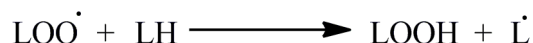
calor o iones metálicos, los lípidos insaturados (LH) forman un radical alquilo ( $L^\bullet$ ) a partir de un átomo de carbono central:



Estos radicales reaccionan rápidamente con el oxígeno molecular para generar un radical inestable peroxilo ( $LOO^\bullet$ ):

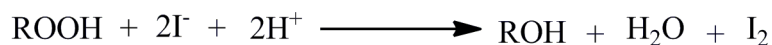


Que puede entonces abstraer un átomo de hidrógeno de otra molécula de lípido para formar un hidroperóxido (LOOH) y un nuevo radical libre:

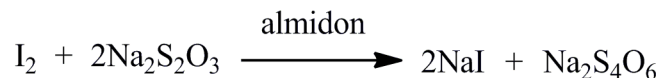


Este proceso genera continuamente radicales libres del lípido. La formación de un producto no radicalico resulta de la combinación de dos especies radical que puede finalizar esta reacción en cadena. Alternativamente, los lípidos insaturados pueden formar hidroperóxidos al reaccionar con oxígeno singlete por foto oxidación sensibilizada, que no es un proceso radicalario.

En general los peróxidos pueden ser evaluados por métodos tritrimétricos basados en su potencial de oxidación para oxidar yoduro ( $I^-$ ) a yodo molecular ( $I_2$ ):



El iodo liberado es entonces titulado con una solución estándar de tiosulfato (33):

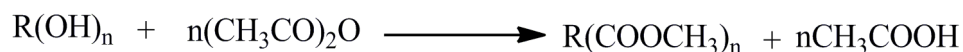


#### 3.5.4. Índice de hidroxilo (OH)

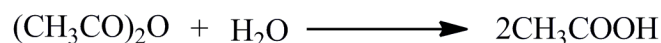
Se define como los miligramos de hidróxido potásico equivalente al contenido en –OH de un gramo de grasa.

Los procedimientos frecuentemente utilizados para la determinación de grupos hidroxilos en alcoholes incluyen la acetilación, ftalación y oxidación con per-yodados.

El método de acetilación consiste en el reemplazo del hidrógeno en un grupo hidroxilo alcohólico por acetilo. El reactivo consiste en una solución de anhídrido acético en piridina pura que se utiliza en exceso:



La adición de agua convierte el exceso de anhídrido acético en ácido acético, el total de ácido acético libre se titula con una solución de hidróxido estándar:



Simultáneamente se realiza un control o ensayo en blanco idéntico a lo anterior excepto que se omite la adición del compuesto hidroxilo. La diferencia entre los volúmenes de solución de hidróxido de sodio requerido en los dos experimentos es equivalente a la diferencia en la cantidad de ácido acético formado, es decir, para el ácido acético derivado del anhídrido acético consumido en la acetilación actual de la muestra. Si se conoce el peso molecular del compuesto, puede ser calculado el número de grupos hidroxilo (34).

### **3.6. Métodos espectrométricos de caracterización de aceites vegetales**

#### **3.6.1. Espectrometría de masa**

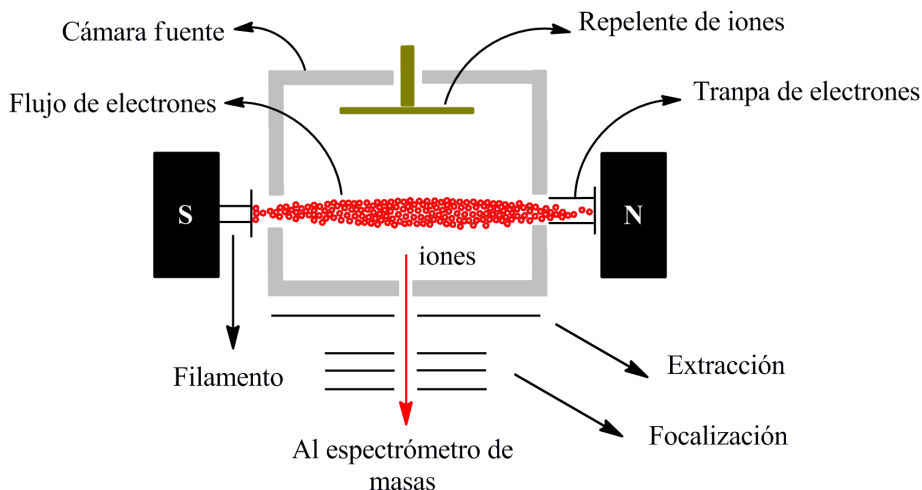
El análisis de compuestos orgánicos por espectrometría de masa involucra en primer lugar la producción de una fase de iones moleculares cargados y fragmentos de iones de las moléculas padre dentro de la fuente de iones del instrumento, y subsecuentemente la separación de estos iones de acuerdo a su relación masa-carga ( $m/z$ ), y finalmente se mide la intensidad de cada uno de estos iones. Un espectrómetro de masas se lleva a cabo, a través de una secuencia de eventos dentro de sus tres subsistemas principales, a saber: (i) la fuente de iones en que la ionización de las moléculas orgánicas toma lugar, y donde los iones son acelerados (o extraídos) (ii) el analizador de masas que separa los iones de acuerdo a su valores de  $m/z$ , y (iii) el detector donde son determinados las intensidades relativas (abundancias) de los iones separados. El instrumento es mantenido principalmente a baja presión (alto vacío) por un sistema de bomba turbo molecular o difusión de aceite. La baja presión del instrumento permite a los iones viajar de la fuente de iones al detector virtualmente sin obstáculos con mínima interacción con otras moléculas de la fase gaseosa que podrían dispersar o fragmentar los iones y causar la reducción de la intensidad (35).

#### **3.6.2. Métodos clásicos de ionización**

La ionización electrónica (a menudo llamado incorrectamente impacto electrónico) y la ionización química CI, son generalmente consideradas ser los métodos clásicos de ionización del analito. Ambas técnicas son aún rutinarias para el análisis de compuestos orgánicos de masas pequeñas, volátiles y térmicamente estables, especialmente cuando se acoplan con cromatografía de gases (GC-MS). Ambas técnicas siguen la misma configuración básica y fuente de diseño (36).

#### **3.6.3. Ionización electrónica (EI)**

Primeramente el analito debe ser vaporizado. Esto usualmente se logra por calentamiento del extremo de la sonda que contiene una gota del analito en solución. Si la muestra es térmicamente inestable, esto con frecuencia será la primera causa de fragmentación de la

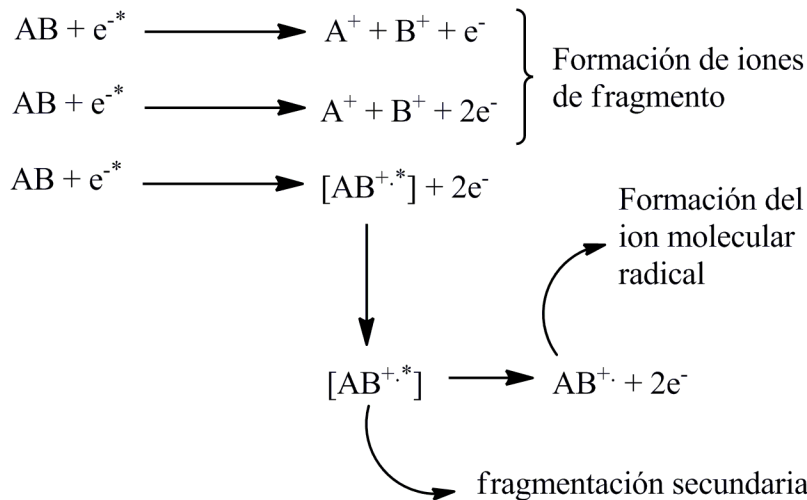


**Figura 9.** Vista lateral de una fuente por ionización electrónica

Muestra. Una vez, en la fase gaseosa, el analito pasa dentro de una cámara de ionización, EI, (Figura 9) donde interactúa con un haz homogéneo de electrones típicamente a 70 electrón voltios de energía. El haz de electrones es producido por un filamento (alambre de renio o tungsteno) y dirigido a través de fuente de la cámara a la trampa de electrones. Se coloca un imán fijo, con polos opuestos, ligeramente fuera del eje, a través de la cámara para crear un espiral en el haz de electrones. Esto permite aumentar las probabilidades de interacciones entre el haz y el analito en estado gaseoso. Al no haber colisiones efectivas entre las moléculas de analito y los electrones, la ionización es causada por eyección de electrones desde el analito o por descomposición del analito. En el esquema 1, muestra el proceso que puede ocurrir durante el proceso de EI (36).

**Esquema 1.**

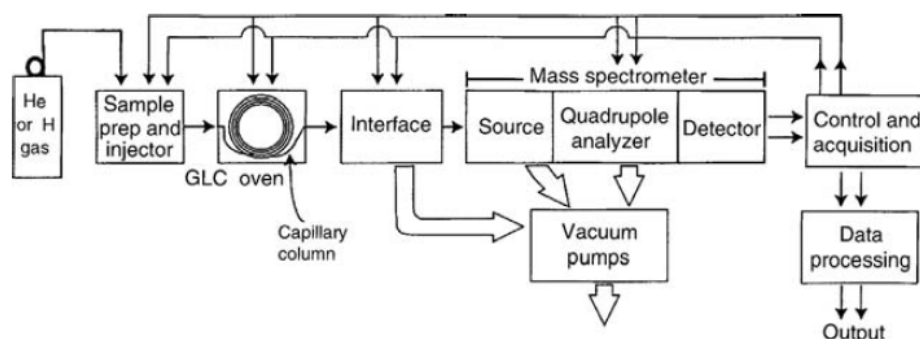
Algunas de las Reacciones de Formación de Iones que pueden Ocurrir en EI.



### 3.6.4. El espectrómetro de GC-MS

El espectrómetro GC-MS es un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas. Este tipo de sistema permite una identificación definitiva del compuesto separado. La inyección de la muestra y la separación cromatográfica se maneja exactamente de la misma manera que en cualquier otro análisis de GC.

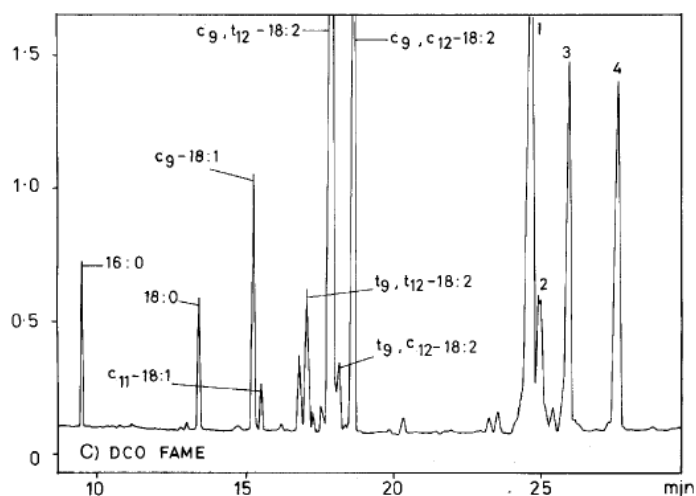
Hay una serie de posibles configuraciones diferentes para GC-MS, pero todos los tipos de acciones son comunes para los componentes. Una manera de conseguir que la muestra entre dentro del espectrómetro es utilizando un inyector. Esto puede o no involucrar la purificación de la muestra o preparación de los componentes. En la Figura 10 se observa un diagrama típico de GC-MS. Este está compuesto por un cromatógrafo de gases con una fuente de gas portador y control de válvula, control de temperatura del horno y un microprocesador programador, tubería para conectar el inyector a la columna y salida de interface para el espectrómetro de masas. Además una columna empaquetada con un soporte y cubierta con una fase estacionaria en donde se produce la separación. También tiene un módulo de interface en donde los compuestos separados son transferidos a la fuente del espectrómetro de ionización de masas sin mezclarlos. El espectrómetro de masas, está compuesto por una fuente de ionización, lente de enfoque, analizador de masas, detector de iones, y múltiples etapas de bombeo, además tiene un sistema de control de datos para proveer una selección de masas, lente y control del detector, y procesamiento de datos e interface al GC y al inyector (37).



**Figura 10.** Diagrama típico de un GC-MS

### 3.6.5. Caracterización de DCO por GC-MS

La deshidratación del aceite de ricino alcanza un máximo cuando se reemplaza cerca del 95% del grupo hidroxilo del ácido ricinoléico. Los ácidos formados son: ácidos linoléicos no conjugados (NCLA) y ácidos linoléicos conjugados (CLA). Para determinar los ácidos grasos y sus isómeros presentes por GC se emplea el método de longitud de cadena equivalente (ECL). Los CLA han sido identificados basados en su ECL en GC por comparación con sus estándares disponibles, a saber, mezclas geométricas comercialmente disponibles de 9, 11 y 10, 12 CLA. La posición de los dobles enlaces en la cadena de ácido graso puede ser identificada por espectrometría GC-MS de los ácidos grasos derivatizados. En la Figura 11 se observa el espectro de GC de los FAMES del aceite de ricino deshidratado. El componente estándar que se emplea como ECL es el ácido Linoléico ( $C_9$ ,  $C_{12}$ -18:2). Los otros ésteres metílicos que se forma por isomerización del ácido Linoléico son los NCLA y los CLA, estos últimos se observan a partir de un tiempo de retención de 25min (29).



**Figura 11.** FAMES de DCO, en columna SIL-88.

Teóricamente, ocho posibles isómeros geométricos de los ácidos 9,11- y 10,12-octadecadienoico ( $C_9$ ,  $C_{11}$ ;  $C_9$ ,  $t_{11}$ ;  $t_9$ ,  $C_{11}$ ;  $t_9$ ,  $t_{11}$ ;  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ;  $C_{10}$ ,  $t_{12}$ ;  $t_{10}$ ,  $C_{12}$  y  $t_{10}$ ,  $t_{12}$ ) podrían formarse por isomerización del ácido  $C_9$ ,  $C_{12}$ -octadecadienoico. Como resultado de la isomerización, solo cuatro isómeros ( $C_9$ ,  $C_{11}$ ;  $C_9$ ,  $t_{11}$ ;  $t_{10}$ ,  $C_{12}$ ; y  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ) pueden esperarse. Sin embargo, de los cuatro isómeros, los isómeros  $C_9$ ,  $t_{11}$ - y  $t_{10}$ ,  $C_{12}$ - se producen predominantemente durante la auto-oxidación o isomerización alcalina del ácido  $C_9$ ,  $C_{12}$ -

linoleico debido a las características coplanares de los 5 átomos de carbono alrededor del doble enlace conjugado y al conflicto espacial del radical resonante. Los dos C, C-isómeros restantes son contribuyentes menores (38).

### 3.7. Métodos espectroscópicos de caracterización de aceites vegetales

#### 3.7.1. Caracterización por espectroscopía FTIR de aceites vegetales

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) es ampliamente utilizada para caracterizar las estructuras de los ácidos grasos y en general de los aceites vegetales. En la tabla 4 se asignan las bandas de absorción y los correspondientes grupos funcionales comunes para los aceites vegetales (17).

**Tabla 4.** Bandas de Absorción IR representativas de los aceites vegetales

Bandas de Absorción (cm <sup>-1</sup> )	Funcionalidad
3500	Grupo -OH correspondiente a glicerol libre y/o humedad residual
2930-2850	Grupo -CH <sub>2</sub> - (con un hombro adicional débil alrededor de 2960cm <sup>-1</sup> que refleja la presencia de grupos metilo terminales)
1745	Grupo -COOH
1160	C-O-C grupo funcional del grupo éster
720	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> - secuencias de cadenas alifáticas de ácidos grasos
1650, 3010	Insaturaciones no conjugadas de la cadena de ácido Linoléico del aceite de linaza
990	Insaturación conjugada de la cadena de ácido eleosteárico del aceite de Tung
970	Configuración <i>Trans</i> de la cadena de ácido eleosteárico del aceite de Tung

### **3.8. Métodos mecánicos de caracterización de aceites vegetales**

#### **3.8.1. Reología**

La reología es la ciencia que caracteriza la propiedad de un fluido. La reología es el estudio de la deformación de un material resultante de la aplicación de una fuerza. De acuerdo a Doublier y Lefebvre, un fluido puede ser definido como: “un material que, cuando es sometido a fuerzas externas, experimentará dentro de la escala de tiempo una deformación que no será recuperada al remover el esfuerzo”.

La reología describe la deformación de un cuerpo bajo la influencia de esfuerzos. Los cuerpos en este contexto pueden ser: sólidos, líquidos o gases.

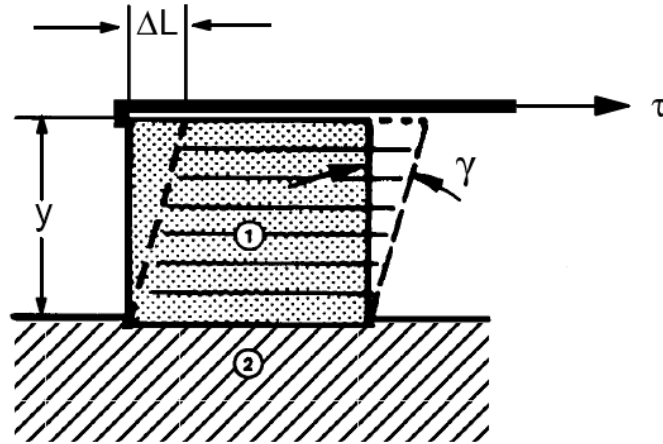
Los fluidos ideales tales como los líquidos y gases se deforman irreversiblemente, ellos fluyen. La energía requerida para la deformación es disipada dentro del fluido en forma de calor y no puede ser recuperada simplemente al remover los esfuerzos. Los líquidos reales que nosotros encontramos no son fluidos ideales.

Solamente unos pocos líquidos de importancia técnica se aproximan a los líquidos ideales en su comportamiento. La mayoría de líquidos muestran un comportamiento reológico que los clasifica en algún lugar entre líquido y sólido: ellos son en mayor o menor medida tanto elásticos y viscosos y por lo tanto pueden ser llamados viscoelásticos. Los sólidos pueden ser sometidos tanto a tensiones y a esfuerzos cortantes mientras el agua por ejemplo, sólo puede ser cortada.

#### **3.8.2. Definición de términos Reológicos**

En la Figura 12 se observa a un cuerpo líquido en estado estacionario y deformado y se indican los principales términos reológicos que surgen como resultado de la deformación.





**Figura 12.** Deformación de un cuerpo líquido. 1.- Cuerpo líquido relajado y deformado (líneas continuas) 2.- placa base.

$$\tau = G \times \frac{dL}{dy} = G \times \tan \gamma \approx G \times \gamma \dots [1]$$

- $\tau$  = Esfuerzo cortante = fuerza/ área ( $\frac{N}{m^2} = Pa$ ).
- $G$  = Módulo de Young que está relacionado con la rigidez ( $\frac{N}{m^2} = Pa$ ).
- $\gamma = \frac{dL}{y}$  = Esfuerzo (adimensional).
- $y$  = Altura del cuerpo sólido (m).
- $\Delta L$  = Deformación del cuerpo sólido como resultado del esfuerzo cortante (m).

El módulo de Young  $G$  en la ecuación 1 es un factor de correlación que indica la rigidez vinculada principalmente a la naturaleza físico-química del líquido involucrado. Esta se define como la resistencia del líquido a la deformación.

La resistencia de un fluido en contra de cualquier cambio irreversible de posición de sus elementos de volumen es llamado viscosidad. Para mantener el flujo en un fluido, la energía debe ser añadida continuamente.

Mientras que los sólidos y los fluidos actúan de manera muy diferente cuando se deforman al aplicarse un esfuerzo, no hay una diferencia reológicamente básica entre los líquidos y los gases; los gases son fluidos con una viscosidad mucho más baja, por ejemplo el gas hidrógeno a 20°C tiene una viscosidad una centésima de la viscosidad del agua. Cabe señalar que la semejanza entre un líquido y un gas está en que sus viscosidades son dependientes inversamente a la temperatura. Los instrumentos que miden las propiedades viscoelásticas de los sólidos, semi sólidos y fluidos son llamados “reómetros”. Los instrumentos que están limitados en su uso para la medición del comportamiento del flujo de fluidos viscosos se describen como "viscosímetros".

### **3.8.3. La ley básica de la reología**

La medición de la viscosidad de los líquidos requiere en primer lugar de la definición de los parámetros que están implicados en el flujo. Se tiene que encontrar las condiciones de ensayo adecuadas que permitan la medida de las propiedades de flujo de manera objetiva y reproducible. Isaac Newton fue el primero en expresar la ley básica de la viscosimetría que describe el comportamiento de flujo de un líquido ideal:

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma} \dots [2]$$

$$\text{Esfuerzo Cortante} = \text{Viscosidad} \times \text{Velocidad de corte}$$

El modelo de platos paralelos ayuda a definir tanto el esfuerzo cortante y la velocidad de corte.

### **3.8.4. Esfuerzo cortante**

Una fuerza F aplicada tangencialmente a un área “A” siendo la interface la parte superior e inferior de la lámina del líquido, da lugar a un flujo en la capa del líquido. La velocidad de flujo que puede ser mantenida por una fuerza dada está controlada por la resistencia interna del líquido, es decir por su viscosidad.

$$\tau = \frac{F_{(fuerza)}}{A_{(área)}} = \frac{N_{(Newton)}}{m^2} = Pa[Pascal] \dots [3]$$

### 3.8.5. Velocidad de corte

El esfuerzo cortante  $\tau$  hace que el líquido fluya de una forma especial. En el límite superior se encuentra una velocidad de flujo máximo  $V_{\max}$ . La velocidad de las gotas a través del tamaño de abertura (Gap) “y” llega a una  $V_{\min} = 0$  en el límite inferior en contacto con la placa estacionaria. Un flujo laminar significa que infinitesimalmente una fina capa delgada de líquido se desliza una sobre otra, similares a las cartas en un mazo de cartas. Una capa laminar es entonces desplazada con respecto a las otras adyacentes por una fracción del desplazamiento total encontrado en el líquido entre ambas placas. La velocidad de la gota a través del tamaño de abertura (Gap) es llamada “velocidad de corte” y en su forma general esta matemáticamente definida por una diferencial.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \dots [4]$$

$$\dot{\gamma} = \frac{m/s}{m} = \frac{1}{s} = [s^{-1}]$$

En el caso de dos platos paralelos con una velocidad lineal de la gota a través del Gap la diferencial en la ecuación se reduce a:

$$\gamma_{\max} = \frac{\dot{V}_{\max}}{y} [s^{-1}] \dots [5]$$

En la literatura científica la velocidad de corte se denota como  $\dot{\gamma}$ . El punto de arriba de  $\gamma$  indica que la velocidad de corte es la derivada del tiempo del esfuerzo causado por el esfuerzo cortante que actúa sobre la lámina líquida.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\frac{dL}{dy}}{\frac{dt}{dy}} = \frac{dL}{dy} \frac{dy}{dt} = \frac{dv}{dy} \dots \quad [6]$$

La ecuación [2] puede ser expandida:

$$\tau = \eta \times \frac{dv}{dy} = \eta \times \dot{\gamma} \dots \quad [7]$$

Comparando las ecuaciones [1] y [7] se indica otra diferencia básica entre los sólidos y los líquidos: El esfuerzo cortante causa una tensión en los sólidos pero en los líquidos el esfuerzo cortante causa la velocidad de tensión. Esto significa que los sólidos son elásticamente deformados mientras que los líquidos fluyen. El parámetro  $G$  y  $\eta$  cumplen el mismo propósito de introducir un factor de resistencia vinculado principalmente a la naturaleza del cuerpo sometido a un esfuerzo.

### 3.8.6. Viscosidad dinámica

Resolviendo la ecuación [2] para la viscosidad dinámica  $\eta$  se obtiene:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \dots \quad [8]$$

$$\eta = \frac{N}{m^2} \times s = Pa \times s$$

La unidad de la viscosidad dinámica  $\eta$  es el "*Pascal*  $\times$  *segundo*" [ $Pa \times s$ ]. La unidad "*miliPascal*  $\times$  *segundo*" [ $mPa \times s$ ] es también de uso frecuente.

$$1Pa \times s = 1000mPa \times s$$

Cabe señalar que las unidades utilizadas de "centiPoise" [cP] para la viscosidad dinámica  $\eta$  son intercambiables con [ $mPa \times s$ ].

$$1mPa \times s = 1cP$$

### 3.8.7. Viscosidad cinemática

Cuando líquidos newtonianos son ensayados por medio de un viscosímetro capilar tal como Ubbelohde o Cannon Fenske, la viscosidad es determinada en unidades de viscosidad cinemática  $\nu$ . La fuerza de gravedad actúa como la fuerza que conduce la muestra líquida a través del capilar. La densidad de la muestra es otro parámetro adicional. La viscosidad cinemática  $\nu$  y la viscosidad dinámica  $\eta$  están vinculadas:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} [mm^2 / s] \dots [9]$$

$\nu$  = Viscosidad cinemática

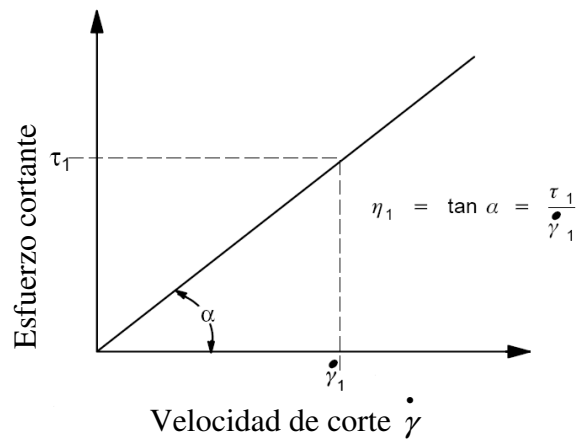
Las unidades antiguas de la viscosidad cinemática fueron Stokes [St] o centi Stokes [cSt].

$$1St = 100cSt \quad 1 \frac{mm^2}{s} = 1cSt$$

$$\rho = \text{densidad} \quad [Kg / m^3 = \frac{N \times s^2}{m^4}]$$

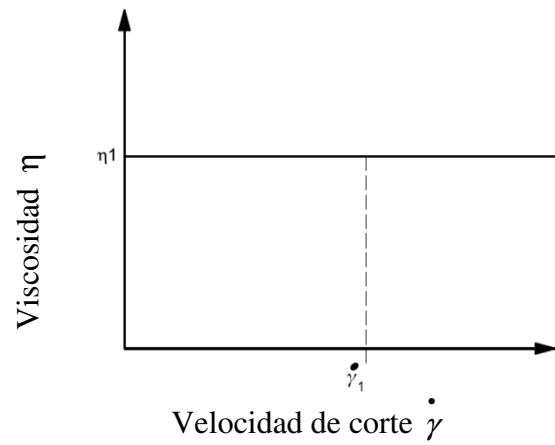
### 3.8.8. Curvas de flujo y viscosidad

La correlación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte define el comportamiento de flujo de un líquido y se observa gráficamente en un diagrama de  $\tau$  en la ordenada y  $\dot{\gamma}$  en la abscisa. Este diagrama es llamado la “curva de flujo”. El tipo de curva de flujo más simple se muestra en la Figura 13. Se asume que la viscosidad en la ecuación (2) es constante e independiente de  $\dot{\gamma}$ .



**Figura 13.** Curva de flujo de un líquido newtoniano.

Otro diagrama muy común se observa cuando  $\eta$  se plotea versus  $\dot{\gamma}$ . Este diagrama se le denomina como “curva de viscosidad” (Figura 14).



**Figura 14.** Curva de viscosidad de un líquido newtoniano.

### 3.8.9. Líquidos Newtonianos

Newton asumió que el equivalente gráfico de la ecuación [2] para un líquido ideal sería una línea recta con intercepto en el origen en la curva de flujo y con pendiente positiva de ángulo  $\alpha$  (Figura 15, a y b). Cualquier punto sobre esta línea define pares de valores para  $\tau$  y  $\dot{\gamma}$ . Dividiendo ambos valores nos dará un valor para  $\eta$  (ecuación 8). Este valor también puede ser definido como la tangente de la pendiente de ángulo  $\alpha$  de la curva de flujo:  $\eta = \tan \alpha$ .

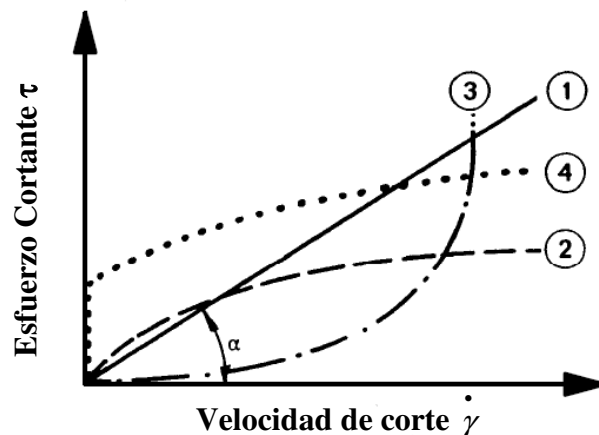
Debido a que la curva de flujo para un líquido ideal es una recta, la relación de todos los pares de valores de  $\tau$  y  $\dot{\gamma}$  que pertenecen a esta línea son una constantes. Esto significa que  $\eta$  no está afectada por cambios en la velocidad de corte. Todos los líquidos para los que esta afirmación es verdadera son llamados “líquidos newtonianos”.

Ejemplos: agua, aceites minerales, brea, melazas, etc.

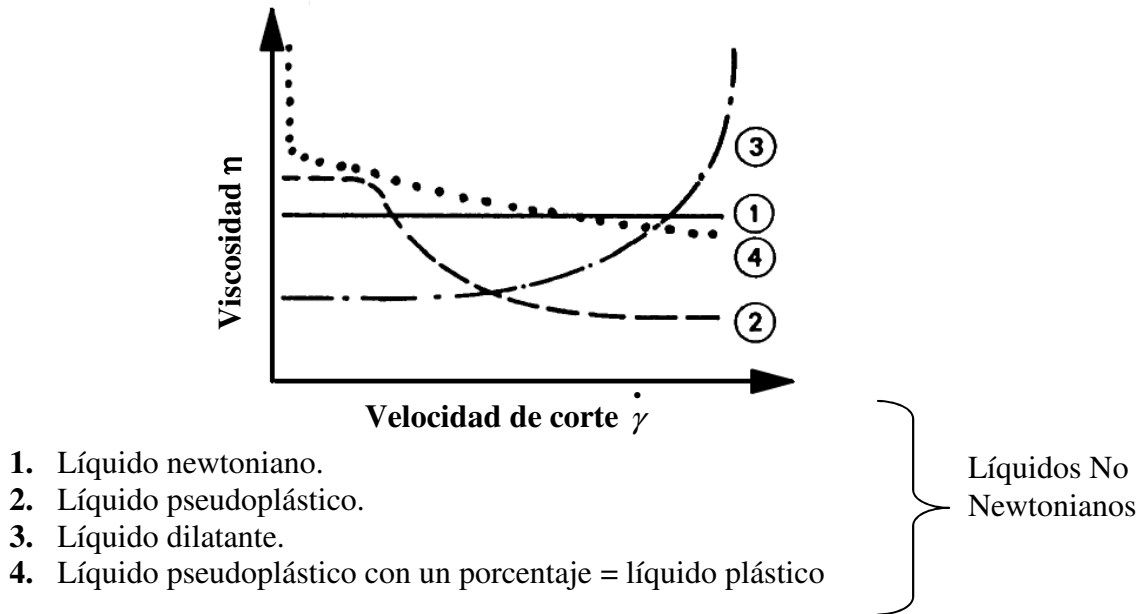
### 3.8.10. Líquidos No Newtonianos.

Todos los líquidos que no presentan este comportamiento de flujo ideal son llamados líquidos no newtonianos. Por el momento ellos superan en número a los líquidos ideales. En las Figuras 15 (a y b), las curvas 2, 3 y 4 muestran los diferentes tipos de fluidos no newtonianos, materiales caracterizados por su dependencia con el corte (39).

#### a) Curvas de Flujo



## b) Curvas de Viscosidad



**Figura 15.** Diversos tipos de comportamiento de flujo

### 3.8.11. Comportamiento viscoelástico

#### 3.8.11.1. $G^*$ , $G'$ , $G''$ , y factor de pérdida

Se aplican las leyes de Hook en la forma compleja:

$$G^* = \tau(t) / \gamma(t)$$

Donde el módulo complejo de corte  $G^*$  se expresa en unidades de (Pa), y los valores de las funciones senoidales de  $\tau(t)$  y  $\gamma(t)$  se expresan en (Pa) y en (%) respectivamente.

(Dentro de la norma ASTM D4092 este permanece como:  $G^*$  = "módulo complejo, medido con el corte", para diferenciarlo de  $E^*$  = "módulo complejo, medido con la tensión o flexión".)



### 3.8.11.2. Módulo de almacenamiento $G'$ , (Pa)

El valor de  $G'$  es una medida de la energía de deformación almacenada por la muestra durante el proceso de corte. Después de remover la carga, esta energía está completamente disponible, ahora actúa como la fuerza que conduce al proceso de reformación que parcialmente o completamente compensa la deformación previamente obtenida de la estructura. Los materiales que almacenan la energía total de deformación exhiben un comportamiento de deformación completamente reversible ya que finalmente ocurre de forma inalterable después de la carga de un ciclo. Así,  $G'$  representa el comportamiento elástico del material ensayado.

(Dentro de la norma ASTM D4092:  $G'$  = “módulo de almacenamiento, medido con el corte”, para diferenciarlo de  $E'$  = “módulo de almacenamiento, medido con la tensión o flexión”).)

### 3.8.11.3. Módulo de pérdida $G''$ , (Pa)

El valor de  $G''$  es una medida de la energía de deformación utilizada por la muestra durante un proceso de corte y por lo tanto después, esta energía se pierde en la muestra durante el proceso de cambio de estructura del material, por ejemplo, cuando la muestra está fluyendo parcial o completamente. El flujo (y también flujo viscoelástico) significa que existe un movimiento relativo entre las moléculas, partículas, o la mayor parte (“dominante”) de la superestructura, produciendo fuerzas de fricción entre estos componentes, y por lo tanto, ocurre un calentamiento por fricción. La energía se consume durante este proceso de fricción, esta energía se “disipa”. Una parte de esta energía está calentando el material de ensayo, y otra parte también se puede perder en forma de calor al ambiente circundante. La energía perdida por los materiales muestra un comportamiento de deformación irreversible ya que finalmente ocurre con un cambio de forma después de la carga de un ciclo. Así,  $G''$  representa el comportamiento viscoso del material ensayado.

(Dentro de la norma ASTM D4092:  $G''$  = “módulo de pérdida, medido con el corte”, para diferenciarlo de  $E''$  = “módulo de pérdida, medido con la tensión o flexión”).

#### 3.8.11.4. Factor de pérdida ( $\tan \delta$ )

El factor de pérdida se calcula como el cociente de la energía de deformación perdida y almacenada. Por lo tanto este factor revela la relación entre la componente viscosa y elástica del comportamiento de deformación viscoelástico. En general:

$$\tan \delta = G'' / G'$$
$$0 \leq \tan \delta \leq \infty \text{ (Ya que } 0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ \text{)}$$

El comportamiento idealmente elástico puede ser especificado en términos de  $\delta = 0^\circ$  ó como  $\tan \delta = 0$  en consecuencia,  $G'$  domina completamente sobre  $G''$ . El comportamiento viscoso ideal puede ser expresado como  $\delta = 90^\circ$  o como  $\tan \delta = \infty$  en consecuencia,  $G''$  domina completamente sobre  $G'$ . Si el comportamiento viscoso y elástico está exactamente balanceado (es decir  $G' = G''$ ), entonces  $\tan \delta = 1$  o  $\delta = 45^\circ$  (si especificamos en radianes:  $\delta = \pi/4$ ).

#### 3.8.11.5. El Punto de transición sol/gel (“punto gel”), y $\tan \delta$

La determinación del punto cuando se alcanza el valor de  $\tan \delta = 1$  es un importante criterio de análisis para la formación del gel, endurecimiento, y procesos de curado. En este caso, se tiene el así llamado punto de transición sol/gel.

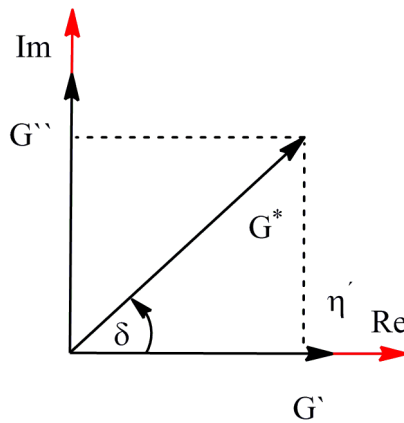
- Para el estado líquido (“estado sol”) se considera:  $\tan \delta > 1$  (ya que  $G'' > G'$ )
- Para el estado gel (estado sólido) se considera:  $\tan \delta < 1$  (ya que  $G' > G''$ )
- En el punto gel, se considera:  $\tan \delta = 1$  (ya que  $G' = G''$ )

### 3.8.11.6. Notaciones de $G'$ y $G''$ como funciones seno y coseno

- $G' = (\tau_A / \gamma_A) \cdot \cos \delta$
- $G'' = (\tau_A / \gamma_A) \cdot \sin \delta$

### 3.8.11.7. Diagrama vectorial para $G^*$ , $G'$ , $G''$ y $\tan \delta$

El comportamiento viscoelástico de cada material real consiste de una componente viscosa y elástica. Esta suma puede ser ilustrada por un diagrama vectorial donde  $G'$  se grafica en el eje X y  $G''$  en el eje Y (Figura 16).  $G^*$  Es el vector suma, es decir, la resultante de las dos componentes  $G'$  y  $G''$ , por lo tanto la caracterización completa del comportamiento viscoelástico consiste de, tanto la componente elástica y viscosa.



**Figura 16.** Diagrama vectorial mostrando a  $G'$ ,  $G''$  y el vector resultante  $G^*$ .

### 3.8.11.8. Viscosidad compleja, su parte real e imaginaria

Se aplican las leyes de newton en la forma compleja:

$$\eta^* = \tau(t) / \dot{\gamma}(t)$$

Donde la viscosidad compleja  $\eta^*$  se expresa en unidades de (Pa.s), y los valores de las funciones senoidales de  $\tau(t)$  y  $\dot{\gamma}(t)$  en (Pa) y ( $s^{-1}$ ) respectivamente. La viscosidad compleja siempre debe estar marcada con un asterisco para diferenciarla de la viscosidad de corte (normal) (cuyo valor no se determina por ensayos oscilatorios, y mucho menos después de utilizar una matemática compleja). Por ejemplo: la viscosidad de corte (en estado estacionario)  $\eta$  no lleva un asterisco ya que está determinada por ensayos rotacionales bajo condiciones estacionarias de corte, es decir, se mide al aplicar una velocidad de corte constante o un esfuerzo cortante constante para cada punto único de medición.

Se considera lo siguiente para las cantidades totales:

$$|G^*| = \omega |\eta^*|$$

### 3.8.11.9. Notación de $\eta'$ y $\eta''$ como funciones seno y coseno

#### a) La parte real de la viscosidad (compleja)

$$\eta' = G'' / \omega = (\tau_A \sin \delta) / (\gamma_A \cdot \omega)$$

Unidades: Pa.s,  $\eta'$  representa el comportamiento viscoso.

#### b) La parte imaginaria de la viscosidad (compleja)

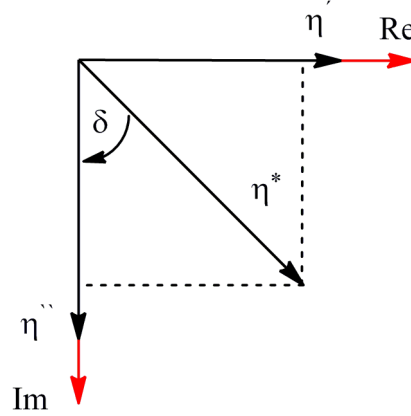
$$\eta'' = G' / \omega = (\tau_A \cos \delta) / (\gamma_A \cdot \omega)$$

Unidades: Pa.s,  $\eta''$  representa el comportamiento elástico.

c) **Diagrama vectorial para  $\eta^*$ ,  $\eta'$ ,  $\eta''$  y  $\tan \delta$**

$\eta^*$  Es el vector suma de las dos componentes  $\eta'$  y  $\eta''$  (Figura 17). La cantidad total de  $\eta^*$  resulta del teorema de Pitágoras:

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2}$$



**Figura 17.** Diagrama vectorial mostrando a  $\eta'$ ,  $\eta''$  y el vector resultante  $\eta^*$ .

### 3.8.12. El carácter estructural de la muestra

A bajos valores de amplitudes, en el así llamado rango lineal viscoelástico (**LVE**), tanto la curva de  $G'$  y  $G''$  muestran valores de mesetas constantes, mayormente a diferentes niveles. El término de rango lineal (**LVE**) se deriva de la proporcionalidad de los parámetros preestablecidos y medidos, y como consecuencia, la curva resultante se presenta como una línea recta en el diagrama, de la siguiente manera:

- El comportamiento elástico lineal se encuentra cada vez que se cumple la ley de Hooke, para los parámetros reológicos  $\tau_A/\gamma_A = G^*$  (constante).
- El Comportamiento viscoso lineal se encuentra cada vez que se cumple las leyes de Newton, para  $\tau_A/\gamma_A = \eta^*$  (constante).

Analizando el comportamiento en el rango LVE, las siguientes relaciones pueden ser utilizadas para describir el “carácter viscoelástico” de una muestra.

### 3.8.13. Carácter Gel, si $G' > G''$

Aquí, el comportamiento elástico predomina sobre el comportamiento viscoso. El material de ensayo presenta una cierta rigidez y es usual que este comportamiento ocurra tanto para sólidos o pastas estables. Sin embargo, hay muchas dispersiones tales como recubrimientos, lociones farmacéuticas o productos alimenticios que presentan un comportamiento de flujo de baja viscosidad a intermedias y altas velocidades de corte pero  $G' > G''$  en el rango LVE. En este caso ello indica que existe una estructura de gel, e incluso si se trata de una estructura de gel débil, exhibe no obstante una cierta forma de estabilidad.

### 3.8.14. Si $G' = G''$ en el rango LVE

Si los valores de los dos módulos están balanceados, el comportamiento es algunas veces llamado “punto gel”. Este estado rara vez se encuentra en la industria, pero si realmente existe, esto significaría que el material se comporta en la frontera límite de líquido y gel. En este caso, es útil para medir además otras amplitudes de barrido a otros valores de frecuencia, y para caracterizaciones adicionales de la estructura, también puede ser útil para llevar a cabo barridos de frecuencias.

### 3.8.15. Fuerza de cedencia (Yield stress)

La fuerza de cedencia ( $\tau_y$ ) se define como el mínimo esfuerzo cortante requerido para iniciar el flujo. La fuerza de cedencia puede ser medida en una rampa de esfuerzo experimental. La fuerza de cedencia también puede ser definida como el esfuerzo por debajo del cual un material no mostrará el comportamiento de un líquido. Esto significa que sometiendo un material a un esfuerzo menor que la fuerza de cedencia producirá una deformación no permanente o un lento movimiento de deslizamiento sobre la escala de tiempo del experimento. El concepto de fuerza de cedencia, el mínimo esfuerzo cortante requerido para causar el flujo, es solo una aproximación ya que este valor de esfuerzo es dependiente del tiempo experimental. Casi todas las sustancias eventualmente fluirán si la escala de tiempo para la imposición de un esfuerzo de corte (por pequeño que sea) es lo suficientemente largo. Sin embargo, en general, cuanto mayor sea el valor de la cedencia estática, un medio

mantendrá más fácilmente las partículas en suspensión con un mínimo de sedimentación. Así, la magnitud del valor de cedencia estática puede ser utilizada como un criterio para controlar la sedimentación durante el almacenamiento y la facilidad de uso y el procesamiento de un producto.

### **3.8.16. Experimentos de dinámica oscilatoria**

Aunque los experimentos rotacionales proveen información concerniente de las propiedades de flujo de un sistema tales como valor de cedencia, tixotropía, y curva de flujo continuo, son solo una parte de la completa caracterización reológica de un sistema. El ensayo de dinámica oscilatoria es una herramienta mucho más poderosa para revelar los secretos de las estructuras microscópicas de un material viscoelástico; por lo tanto, es más atractivo y útil desde un punto de vista práctico.

Se utiliza un barrido de esfuerzo para determinar la región viscoelástica de un sistema material para llevar a cabo un ensayo dinámico posterior. El máximo esfuerzo en el cual permanece constante es llamado el esfuerzo crítico. El esfuerzo crítico, que indica la mínima energía necesaria para perturbar la estructura, es dependiente de la calidad de la dispersión. Por lo tanto, si se conoce el esfuerzo crítico por ejemplo de dos cremas, se puede determinar los diferentes alcances de las dispersiones de las partículas. Cuanto mayor es el esfuerzo crítico, mejor es el sistema disperso. El punto crítico también puede ser llamado fuerza de cedencia dinámica, este se observa en una gráfica de  $G'$  versus el esfuerzo.

Las mediciones de esfuerzo oscilatorio se explican desde el punto de vista instrumental: se aplica al fluido un muy pequeño esfuerzo cortante (o esfuerzo) mayor que el valor crítico, y la amplitud del esfuerzo resultante (o corte) mide el ángulo de fase entre el esfuerzo impuesto y el esfuerzo de salida.

Experimentalmente, se puede lograr al tener un pequeño desplazamiento senoidal o esfuerzo (sin el rango de viscoelasticidad lineal) bajo una frecuencia controlada o un barrido de temperatura. En general, el material puede responder a este tipo de deformación a través de dos mecanismos: la energía de almacenamiento elástica y la disipación de energía viscosa.

Cuantitativamente, estas respuestas pueden ser representadas como módulo de almacenamiento ( $G'$ ), la energía almacenada por unidad de volumen, y módulo de pérdida ( $G''$ ), energía disipada por unidad de velocidad de deformación por unidad de volumen. El módulo de almacenamiento ( $G'$ ) es proporcional a la extensión de la componente elástica (contribuido por el entrecruzamiento, y/o agregación) del sistema, y módulo de pérdida ( $G''$ ) es proporcional a la extensión de la componente viscosa (contribuido por la porción semejante a líquido) del sistema. Típicamente, la fuerza de interacción de la estructura interna se mide por la magnitud de la relación  $G''/G' = \tan \delta$  que se llama factor de amortiguación ( $\delta$  es el ángulo de fase). Cuanto más pequeño sea  $\tan \delta$  (más grande sea el valor de  $G'$ ), más fuerte es la interacción.

El barrido de frecuencias es una herramienta muy útil cuando caracterizamos la micro estructura de un material viscoelástico. Aplicando un esfuerzo constante por debajo del valor crítico y un barrido de frecuencia esto revela la micro estructura del material a través de la respuesta del material a diferentes velocidades de corte. En suspensiones o materiales de emulsión, el esfuerzo elástico se relaja fácilmente a baja frecuencia, y entonces el esfuerzo viscoso domina para exhibir un alto módulo de pérdida ( $G''$ ) mayor que el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) (40).

#### **3.8.16.1. Tixotropía**

La tixotropía es el fenómeno por el que un fluido presenta una transición estructural reversible (por ejemplo, la conversión gel-sol-gel) debida a los cambios dependientes del tiempo en la viscosidad inducida por la temperatura, pH u otros componentes sin ningún cambio en el volumen del sistema. En otras palabras, la tixotropía es un término que describe un sistema isotérmico en que la viscosidad aparente decrece bajo un esfuerzo cortante (Shear Stress), seguido por una gradual recuperación cuando el esfuerzo es removido.

Un material tixotrópico se vuelve más fluido cuando la duración de las fuerzas aplicadas, tales como mezclado, agitación o bombeo, incrementan. Es reversible, de modo que si se deja en reposo durante algún tiempo, el material tixotrópico recupera su viscosidad. Un material



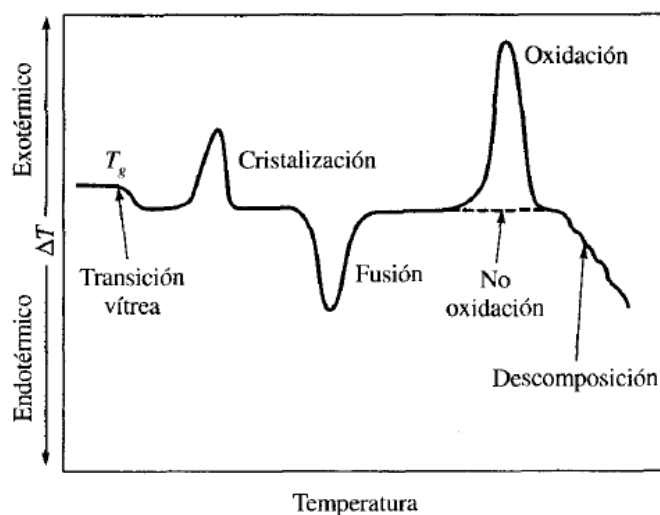
reopéctico se vuelve más viscoso cuando se incrementa la duración de la fuerza aplicada, que se conoce como el proceso de endurecimiento, el opuesto a tixotrópico.

El flujo dependiente del tiempo mide el incremento o disminución en la viscosidad con el tiempo, mientras se aplica una velocidad de corte constante. El flujo es llamado tixotrópico si la viscosidad decrece con el tiempo o reopéctico si este incrementa. El comportamiento tixotrópico describe una degradación de la estructura durante la fase de carga, así, ocurre una reducción de la viscosidad cuando se aplica una velocidad de corte. Durante el relevo de fase, se recupera la estructura original (41).

### **3.9. Métodos térmicos de caracterización de aceites vegetales**

#### **3.9.1. Análisis térmico diferencial**

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra  $T$ , aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia  $T_r$  ( $\Delta T = T_r - T_s$ ) se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial.



**Figura 18.** Esquema de un termograma típico en materiales poliméricos.

La Figura 18 muestra un termograma diferencial ideal obtenido por calentamiento de un polímero en un intervalo de temperaturas suficiente para provocar su total descomposición. El descenso inicial de  $\Delta T$  es debido a la **transición vítrea**, un fenómeno observado inicialmente cuando se calientan la mayoría de los polímeros. La temperatura de transición vítrea  $T_g$ , es la temperatura característica a la cual los polímeros amorfos vitrificados se hacen flexibles o parecen de goma debido a que se inicia el movimiento coordinado de los largos segmentos de las moléculas del polímero. Al ser calentado a una cierta temperatura  $T_g$  el polímero pasa de vidrio a goma. Esta transición no implica absorción o desprendimiento de calor, por lo que no da lugar a ningún cambio en la entalpía (esto es,  $\Delta H = 0$ ). Sin embargo, la capacidad calorífica de una goma es diferente de la de un vidrio, lo que da lugar a un descenso de la línea de base, tal como se muestra. Esta transición no produce ningún pico, ya que el cambio de entalpía es cero. En el termograma se observan dos máximos y un mínimo, todos ellos se llaman picos. Los dos máximos son el resultado de los procesos exotérmicos en los que el calor se desprende de la muestra, provocando que su temperatura aumente; el mínimo llamado «fusión» es la consecuencia de un proceso endotérmico en el que el calor es absorbido por el analito. Cuando se calientan hasta una temperatura característica, muchos polímeros amorfos empiezan a cristalizar en forma de microcristales, emitiéndose calor en este proceso. La formación de cristales es responsable del primer pico exotérmico, y el área de este pico se hace mayor al disminuir la velocidad de calentamiento, ya que en estas circunstancias tienen tiempo de formarse y decrecer más cristales. El segundo pico de la figura es endotérmico e implica la

fusión de los microcristales formados en el proceso exotérmico inicial. El tercer pico es exotérmico y se encuentra sólo si el calentamiento se lleva a cabo en presencia de aire o de oxígeno. Este pico es el resultado de la oxidación exotérmica del polímero. El cambio negativo final en  $\Delta T$  es debido a la descomposición endotérmica del polímero para dar lugar a una gran variedad de productos. Los picos de análisis térmico diferencial son el resultado tanto de cambios físicos como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra. Entre los procesos físicos que son endotérmicos se incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente exotérmicas. Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. Entre las reacciones endotérmicas se encuentran la deshidratación, la reducción en una atmósfera gaseosa y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en aire u oxígeno, la polimerización y las reacciones catalíticas (42).

### **3.10. Estabilidad Oxidativa en aceites vegetales**

#### **3.10.1. Actividad antioxidante (AAO)**

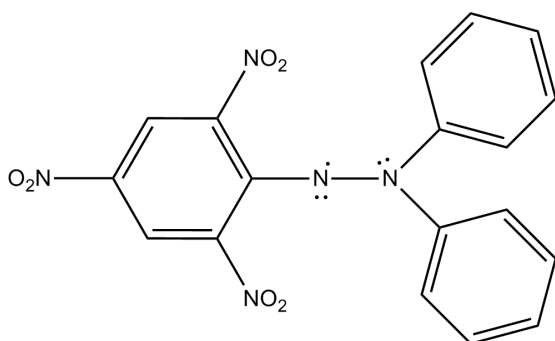
Por definición, la actividad antioxidante es la capacidad de un compuesto o mezcla compleja para inhibir la degradación oxidativa, por ejemplo la peroxidación lipídica. Los fenoles son los principales componentes antioxidantes de los alimentos. Mientras que en los aceites vegetales y grasas son básicamente mono-fenoles, los más comunes son los tocoferoles (vitamina E), los polifenoles son típicos en productos solubles en agua (frutas, vegetales, té, café, vino). Aunque la actividad antioxidante de los polifenoles está asociada con diversos mecanismos, se considera como el principal de los mecanismos la elevada reactividad de los fenoles hacia los radicales libres activos. Se debe hacer una distinción entre la capacidad antioxidante y la reactividad. Mientras que la capacidad antioxidante nos proporciona cierta información acerca de la duración de la acción antioxidante, la reactividad se caracteriza como el inicio dinámico de la anti-oxidación a determinadas concentraciones de un antioxidante o mezclas de antioxidantes.

Cuando se trata con la inhibición de una secuencia de oxidación, por ejemplo, con la peroxidación lipídica, un antioxidante trabaja gracias a su reacción con la cadena de transporte

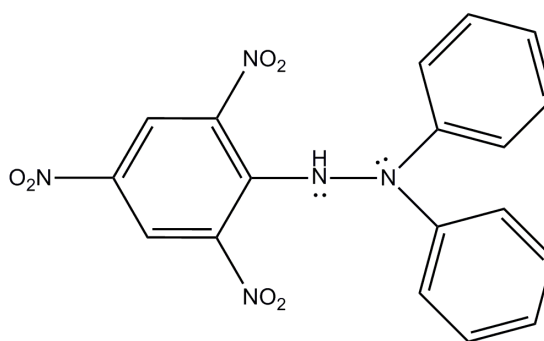
de radical libre que es llamada cadena de ruptura del antioxidante. Se debe diferenciar la actividad anti radical y la actividad antioxidante. La primera se determina por la reactividad de un antioxidante hacia el radical libre activo, que a su vez, puede ser caracterizado por la constante de velocidad correspondiente a la reacción. Mientras que, la actividad antioxidante significa la capacidad para retardar la degradación oxidativa. Una alta actividad antirradical no siempre va acompañada con una alta actividad antioxidante. En particular, algunos fenoles sintéticos poseen una muy alta reactividad para activar los radicales libres, mostrando solamente una moderada actividad antioxidante en la cadena de ruptura, debido a la muy alta actividad química del derivado radical fenoxi y/o semi quinona. Además, en algunas ocasiones la verdadera actividad antioxidante se determina parcialmente a partir de los productos de transformación oxidativa del antioxidante original dentro de la inhibición (43).

### **3.10.2. Determinación de la AAO por el método de captura del radical libre**

La captura del radical es el principal mecanismo por el que los antioxidantes actúan en los alimentos. Se han desarrollado varios métodos en que la actividad antioxidante se evalúa por la captura de radicales sintéticos en solventes orgánicos polares, por ejemplo, metanol, a temperatura ambiente. Estos incluyen los radicales 2,2-difenil-1-picril-hidrazina (DPPH) (Figura 19) y el 2,2'-azinobis (ácido 3-etilbenzotiazolina-sulfónico) (ABTS).



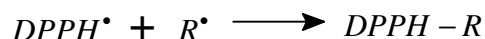
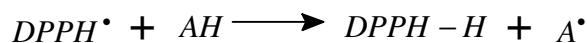
**DPPH, forma oxidada violeta**



**DPPH, forma reducida incolora**

**Figura 19.** Radical libre DPPH

En el ensayo del DPPH los radicales reaccionan con una especie lábil (un protón) del antioxidante (AH) o reacciona con una especie radical ( $R^\bullet$ ) según las siguientes ecuaciones:



El monitoreo de estas reacciones se realiza midiendo la absorbancia en el rango de longitudes de onda de 515-517 nm, que corresponde a la absorbancia máxima del radical DPPH. La rápida reacción de los radicales de DPPH ocurre con algunos fenoles por ejemplo,  $\alpha$ -tocoferol, reacciones secundarias lentas pueden causar una disminución progresiva de la absorbancia, de este modo el estado estacionario no puede ser alcanzado por varias horas. La mayoría de las investigaciones en el que se ha utilizado el método del DPPH reportan la captura después de un tiempo de reacción de 15 o 30 minutos. La data es comúnmente reportada como el  $EC_{50}$  o ( $IC_{50}$ ) que es la concentración requerida para capturar el 50% de los radicales DPPH en un periodo de tiempo especificado(44).

### 3.10.3. Ensayo de DPPH en aceites vegetales

Los aceites vegetales no refinados son una rica fuente de antioxidantes. Ellos contienen tocoferoles, tocotrienoles, carotenoides y también más polares compuestos fenólicos que son removidos en el proceso de refinado. Estos últimos compuestos fenólicos contribuyen al potencial antioxidativo (PAO) y a las propiedades sensoriales, en consecuencia los aceites no refinados tienen un precio más alto en el mercado.

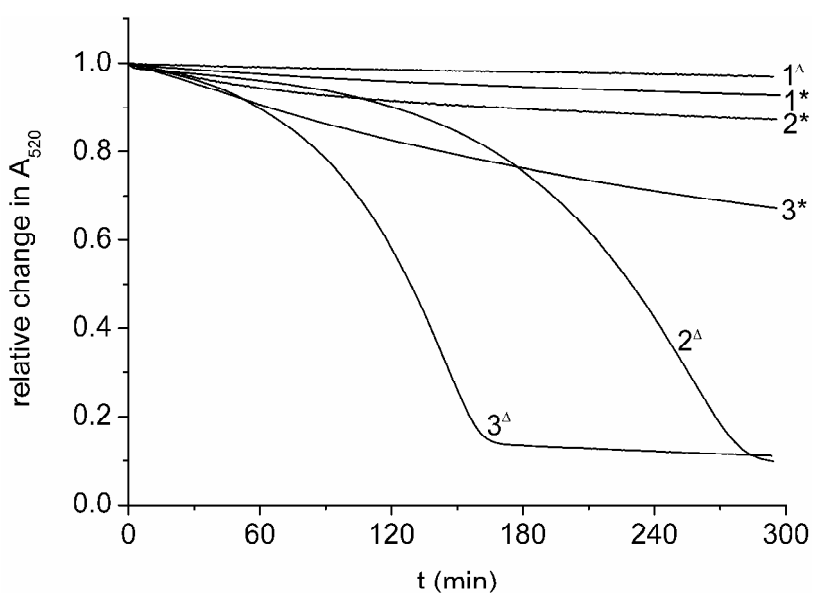
El ácido cafeico, el ácido sinapínico, ácido siríngico, ácido protocatéquico y monohidroxi o dihidroxi fenoles tales como tirosol, hidroxitirosol y sesamol son justo algunos de los compuestos fenólicos que han sido identificados en extractos metanólicos de aceites vegetales, que constituyen el así llamado fracción hidrofílica (FH).

El PAO de FH conteniendo compuestos fenólicos es típicamente evaluado por uno de los ensayos espectrofotométricos, tales como DPPH o ABTS, en metanol o solventes en base acuosa. EL PAO en la fracción lipofílica (FL) o el total de PAO de aceites vegetales es típicamente determinada en acetato de etilo que es suficientemente no polar para completamente solubilizar la matriz lipídica. El PAO así determinado se expresa como la cantidad de aceite necesaria para reducir la absorbancia del radical DPPH en el ensayo al 50% ( $IC_{50}$ ), la cantidad de aceite (mg) necesaria para reducir 0.5 mg del radical DPPH ( $EC_{50}$ ), la actividad de captación total de radicales libres (RSC), el cambio relativo en la absorbancia a la cantidad añadida fija de la muestra ( $dA_{520}\%$ ), o es normalizada al el PAO de Trolox, un análogo polar de  $\alpha$ -tocoferol. La amplia variación del protocolo experimental y evaluación de los resultados experimentales obstaculiza la claridad y consistencia de determinar el PAOs de aceites vegetales.

La proticidad del solvente es probablemente el más importante factor que define la reactividad de los antioxidantes con los radicales libres. Las tasas de reacción para un antioxidante dado en diferentes solventes puede variar por tres órdenes de magnitud, ya que el tipo de solvente define el mecanismo de reacción. En solventes no polares apróticos, la transferencia del átomo de hidrógeno desde un grupo hidroxilo prevalece. En solventes con enlaces de hidrógeno, tales como alcoholes, la transferencia electrónica desde el antioxidante ionizado se convierte en el

mecanismo prevalente y las reacciones son más rápidas. La tasa de reacción puede ser posteriormente incrementada por incorporación de agua, o especialmente un buffer acuoso dentro del solvente ensayado.

La consecuencia práctica de las grandes diferencias en la tasa de reacción es que los ensayos de DPPH, realizado para tiempos predefinidos en diferentes solventes, pueden dejar grandes variaciones en el PAO repostados para la misma muestra. Los solventes utilizados para determinar el PAO de aceites vegetales no estimula el mecanismo de transferencia de electrones, y la reacción de DPPH con antioxidantes es por lo tanto más lenta que en el típico ensayo de DPPH con metanol. En la Figura 20 se observan las curvas de extinción del radical DPPH de ácidos grasos insaturados (45).



**Figura 20.** Influencia de los ácidos grasos insaturados sobre el radical DPPH. (1) Ácido oleico, (2) ácido Linoléico y (3) ácido Linolénico fueron incubados con DPPH a 25°C en acetato de etilo ( $\Delta$ ) y en una mezcla (50:50 V/V) metanol: propanol-2-ol conteniendo 30 mM Tris y 38 mM de ácido acético (\*). La concentración de los ácidos grasos en el ensayo fue de 100mg/L y de DPPH 100 $\mu$ M. Las absorbancias fueron medidas a 520 nm continuamente por 300 minutos. La relativamente alta absorbancia residual por incubación de ácido Linolénico con DPPH en acetato de etilo es el resultado de la turbidez (polimerización de ácidos grasos parcialmente oxidados) (45).

## **4. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO**



Las materias primas renovables están desempeñando un destacable rol en el desarrollo de la química verde sostenible. Estos ofrecen un gran número de posibilidades que a menudo no es posible encontrar en los petroquímicos. El aumento constante en el uso de productos ecológicos de consumo como los lubricantes se ha producido como consecuencia de las estrictas regulaciones gubernamentales y el aumento de la conciencia pública para un medio ambiente libre de contaminación (46). Las fuertes preocupaciones ambientales y crecientes regulaciones sobre la contaminación y la polución incrementan la necesidad de lubricantes renovables y biodegradables (47). Actualmente se utilizan una amplia gama de aceites base para lubricantes que incluyen aceites minerales, aceites sintéticos, aceites re-refinados y aceites vegetales. Entre estos los aceites minerales son los más utilizados, se componen fundamentalmente de hidrocarburos, pero también contienen algunos compuestos de azufre y nitrógeno con trazas de un número de metales. Debido a su inherente toxicidad y la naturaleza no biodegradable suponen una amenaza constante para la ecología y las vastas reservas de agua subterránea (48). Para iniciar y potenciar el uso de productos biodegradables, son necesarios los incentivos de los gobiernos y regulaciones obligatorias para ejercer presión en las industrias que liberan lubricantes en el medio ambiente. En ese sentido varios países están otorgando sellos medioambientales, que no es más que la aceptabilidad medioambiental de esquemas de eco-etiquetado. Estos esquemas de eco-etiquetado incluyen requerimientos de test ecológicos, prohibiciones y declaraciones de producción que a menudo difieren y están continuamente actualizándose (1) . Una materia prima de importancia debido a sus aplicaciones es el aceite de ricino. Su estructura química constituida principalmente del ácido ricinoléico contiene una insaturación y un grupo hidroxilo que pueden ser modificados químicamente. Por ser una materia prima renovable que no contamina al medio ambiente además de ser biodegradable y que puede encontrarse en el comercio en tangibles cantidades es ideal para la elaboración de nuevos fluidos lubricantes. En ese sentido el estudio se enfocará en estudiar la reacción de deshidratación del aceite de ricino como posible aceite base y evaluar su potencial aplicación como lubricante.

## **5. OBJETIVOS**

### **5.1. Objetivos generales**

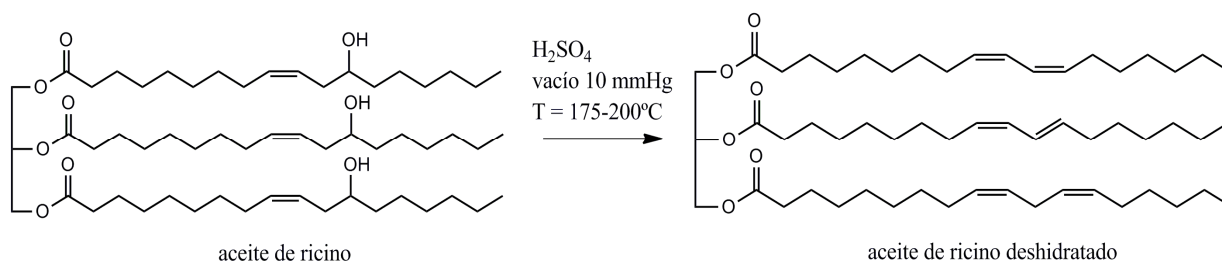
- Encontrar las mejores condiciones de deshidratación de “CO” a diferentes tiempos de reacción.

### **5.2. Objetivos específicos**

- Evaluar la calidad del aceite CO y DCO mediante los índices de I<sub>2</sub>, IP, IA, OH.
- Evaluar las propiedades mecánicas de CO y DCO por análisis reológico.
- Evaluar las propiedades térmicas de DCO por DTA.
- Evaluar la AAO de CO y DCO.
- Caracterizar el CO y DCO por GC-MS.

## **6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### 6.1. Procedimiento de deshidratación del aceite de ricino



En un matraz esmerilado de 50mL se mezcló 20g de aceite de ricino con 50  $\mu$ L de ácido sulfúrico concentrado (0,5% en peso respecto al peso de aceite utilizado). La reacción se llevó a cabo utilizando un condensador serpentin acoplado a una trampa de *Dean-Stark* para recuperar el agua de deshidratación. En la parte superior del condensador se utilizó un adaptador que fue conectado hacia la bomba de vacío como se observa en la foto 2. La reacción de deshidratación se realizó con agitación constante y vacío (10mmHg) a diferentes tiempos de deshidratación: 15, 30, 60 y 80 min., y a un rango de temperatura de calentamiento entre 170-200°C. En la foto 1, se observa el aceite de ricino deshidratado a 15 min. Las muestras, después de cada etapa de deshidratación se aislaron del calentamiento y se dejaron enfriar al vacío. Para la purificación, se colocó el aceite de ricino deshidratado en una pera de decantación. En cada muestra se realizó 4 lavados con etanol QP (5mL) para eliminar el catalizador y el aceite de ricino que no hubiera reaccionado. Luego del lavado, se eliminó el etanol residual por evaporación.

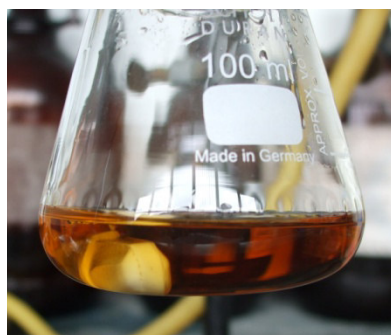


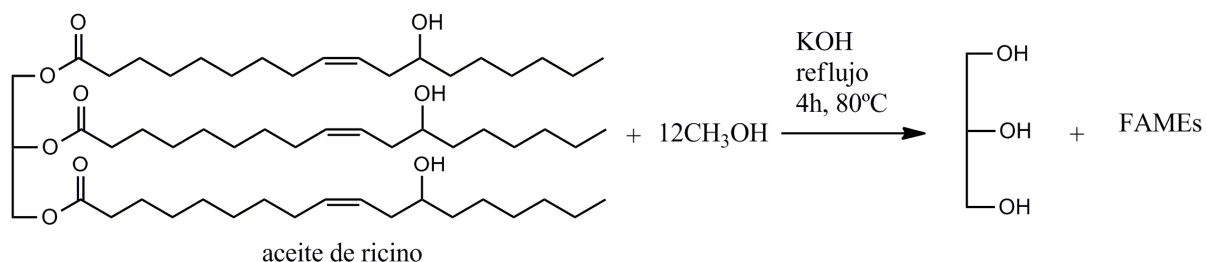
Foto 1. DCO-15



Foto 2. Sistema para deshidratación de CO

## 6.2. Transesterificación de CO y DCO

### 6.2.1. Transesterificación de CO-catálisis básica

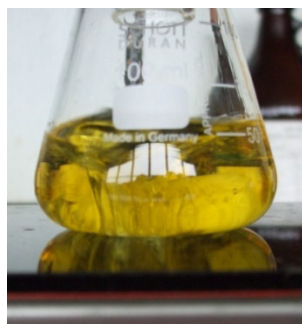


M (g/mol)	943.87	32.03
W (g)	30	12.22
n(mmoL)	31.78	381.4

En un matraz esmerilado, se mezcló aceite de ricino (30g; 31,78mmoL) con metanol (15,44mL;  $\rho = 0,791 \text{ g / mol}$ ), y 0,2776g de hidróxido de potasio como catalizador (calculado a partir del índice de acidez, ver anexo pág. 156). La mezcla se calentó a reflujo con agitación constante utilizando un agitador magnético por 4 horas. Tanto al inicio como al final de la reacción la mezcla fue homogénea (foto 3). Transcurrido el tiempo de reacción, se evaporó el solvente al vacío y luego de colocar la muestra en una pera de decantación se formaron dos fases (foto 4) que luego fueron separadas. La fase superior son los esteres metílicos de ácidos grasos o FAMES de aceite de ricino, mientras que la fase inferior es el glicerol.

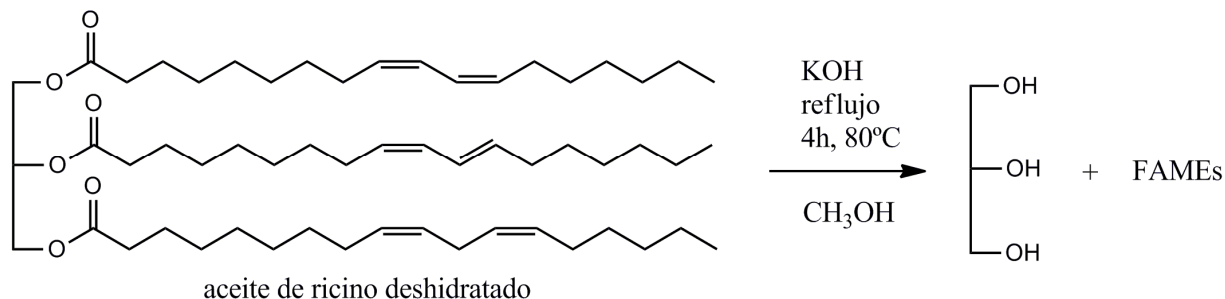
La fase superior se lavó con 9mL de agua destilada (tres veces). Los FAMEs se diluyeron con 10mL de metanol, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se filtró al vacío utilizando un Buchner de disco poroso y Celite 545 como medio de filtración, obteniéndose un líquido claro de menor viscosidad que el aceite original. Los FAMEs obtenidos fueron purificados por destilación al vacío (10mmHg).

**Foto 3.** Transesterificación de CO



**Foto 4.** Separación de fases del producto de la Transesterificación de CO

### 6.2.2. Transesterificación de DCO-catálisis básica



En un matraz esmerilado, se mezcló aceite de ricino deshidratado (18.339g) con metanol (15mL;  $\rho = 0,791 \text{ g / mol}$ ), y con 0.2380g hidróxido de potasio como catalizador. La muestra se calentó a reflujo con agitación constante utilizando un agitador magnético por espacio de 4 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar y se evaporó el solvente al vacío formándose dos fases que fueron separadas utilizando una pera de decantación. La fase superior son los FAMES de aceite de ricino deshidratado, mientras que la fase inferior es el glicerol. Separada la fase superior se diluyó con 10mL de cloroformo, y se lavó con 5mL de ácido fosfórico al 50%. Luego se lavó con 9mL de agua destilada (4 veces). Se secó con sulfato de sodio y se filtró al vacío en un Buchner de disco poroso, utilizando Celite como medio de filtración. El solvente se evaporó al vacío. Los FAMES fueron destilados al vacío (10mmHg), con el sistema utilizado como se observa en la foto 5, en la foto 6 se observa el destilado obtenido. Posteriormente, se reservaron para su posterior análisis por GC-MS. El rendimiento se calculó utilizando la siguiente formula:

$$\%R = \frac{B}{A} \times 100\%$$

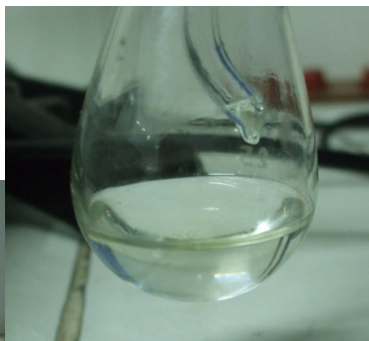
, donde B es el peso en gramos de los FAMES obtenidos y A es el peso de

aceite inicial. Se utilizó el mismo procedimiento para los aceites deshidratados a 30 y 60 min.





**Foto 5.** Sistema de destilación al vacío de FAMES



**Foto 6.** Destilado de FAMES de CO

### **6.3. Caracterización por espectroscopía FTIR de CO y DCO**

Se utilizó el equipo IR marca Nicolet modelo IMPACT 410 que opera desde una computadora y hace uso del software OMNIC, con el que se opera el equipo. Las muestras se analizaron por el método de transmitancia, colocando una gota de muestra (aprox. 5 mg) entre dos discos de KBr. Previamente se hizo un blanco o background para evitar las interferencias del medio como vapor de agua y dióxido de carbono y llevándolos a lectura.

### **6.4. Estudio de las propiedades reológicas de CO y DCO**

Los experimentos reológicos se llevaron a cabo en la empresa NEOTEC CIENTIFICA utilizando un reómetro modelo MCR Physica Anton Paar. Las muestras ensayadas fueron aceite de ricino industrial y aceite de ricino deshidratado a 15, 30 y 60min. Se efectuaron ensayos de Barridos de Amplitud, Barrido de frecuencia, ensayos a velocidad de corte constante, tixotropía y viscoelasticidad.

### **6.5. Análisis térmico diferencial (DTA) de DCO**

Los experimentos de DTA se llevaron a cabo en el laboratorio de física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el profesor de física Gilberto Yactayo. Los experimentos se realizaron utilizando un analizador Termogravimétrico Linseis STA PT1600 (foto 7). Las muestras utilizadas fueron aceite de ricino deshidratado a 15, 30, 60 y 80 min., y aceite lubricante de automóvil marca Shell SAE 30.

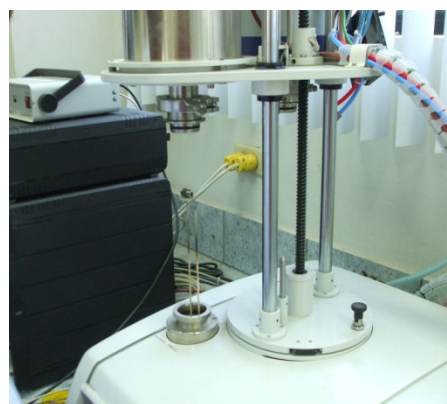
Para realizar el análisis se pesó en un crisol de termobalanza 25mg de muestra, se abrió el sistema (foto8), y se colocó la muestra y la referencia en la termobalanza como se observa en la foto 9 (se utilizó como referencia un crisol abierto vacío). Luego, se cerró el sistema (foto10) haciendo atmósfera inerte de gas argón. Se inició el software STA, y se ajustó la velocidad de calentamiento a 10°C/min., desde la temperatura de 20 hasta 500°C., se hizo el ajuste de tara; luego se inició la medición.

También se realizó un ensayo a baja temperatura. Para realizarlo, se utilizó nitrógeno líquido. El equipo se calibró a una velocidad de calentamiento de a 5°C/min y la temperatura fue desde 20°C hasta 340°C. La muestra ensayada fue aceite de ricino deshidratado a 15 min. El sistema se enfrió a -40°C y luego se inició la medición como en el caso anterior. Todos los ensayos tuvieron un tiempo de duración de una hora.

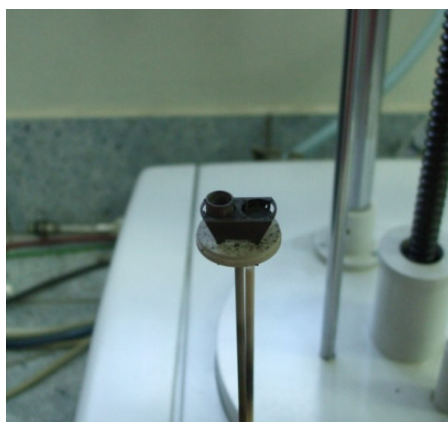
La determinación de las temperaturas de transición y cambios de entalpías asociadas se determinaron usando el software Linseis Data Evaluation for Windows versión 3.0.



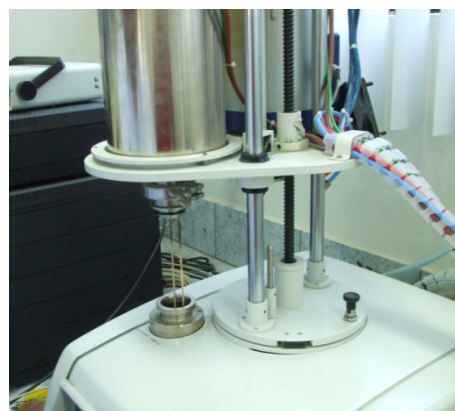
**Foto 7.** Analizador Termogravimétrico (TG) Linseis STA PT1600.



**Foto 8.** Iniciando el sistema TG para colocar la muestra y la referencia.



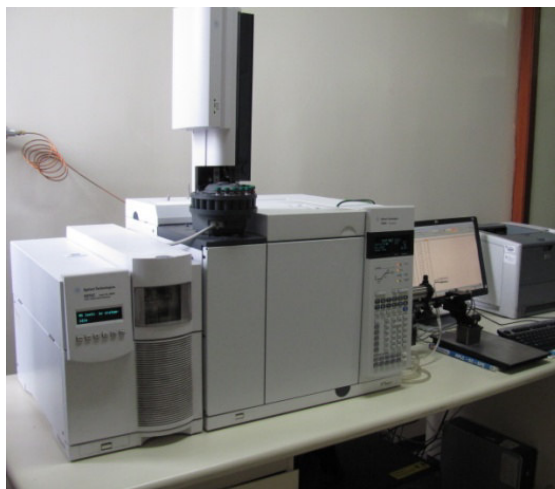
**Foto 9.** Termobalanza y Crisoles



**Foto 10.** Cierre del sistema para iniciar el análisis TG.

### 6.6. Caracterización de FAMEs de CO y DCO por GC-MS

La caracterización se realizó en el laboratorio de la Unidad de Investigación de Productos Naturales de la Universidad Peruana Cayetano Heredia. El análisis GC-MS se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A acoplado a un espectrómetro de masas 5975C (foto 11). Los compuestos fueron separados utilizando una columna capilar polar HP-FFAP, poli-etilenglicol modificado con ácido nitrotereftálico, 30 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness (J&W Agilent), con el siguiente programa de temperatura: 1 min a 150°C, subsecuentemente 2.5°C/ min hasta 230°C, post run 1 min a 230°C, las temperaturas del inyector y línea de transferencia fue de 250°C; gas portador, helio (1 mL/min), volumen de inyección de 0.1  $\mu\text{L}$ , modo Split 20:1, run time: 34 min; rango de adquisición de masa: 45-650  $m/z$  a 1s de intervalo. Todos los espectros de masa fueron adquiridos por impacto electrónico (EI), voltaje de ionización de 70 eV. La identificación de los compuestos orgánicos volátiles fue hecha al comparar el espectro de masa de la muestra con el sistema de datos (NIST08 y Flavor2.L). Siempre que fue posible, la identificación de MS fue confirmada con auténticas referencias. Las cantidades relativas de los componentes volátiles, expresadas como %, fueron obtenidas por normalización interna del área del pico, calculando el factor de respuesta (RF) para diferentes clases de volátiles presentes en el espacio de cabeza. Valores de área de pico menores del 0.5 son considerados como insignificantes estadísticamente.



**Foto 11.** Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A

### 6.7. Determinación de la AAO por el método de Brand-Williams

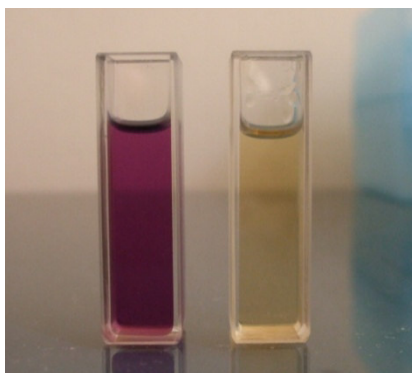
Un ensayo preliminar de la cinética de captura del radical libre DPPH nos proporcionó el tiempo necesario para alcanzar la concentración final estacionaria de DPPH. Este resultado permitió fijar el tiempo en el cual se llevarían a cabo todas las determinaciones. Al inicio la solución del radical libre DPPH presentó una coloración violeta (forma oxidada), conforme transcurre el tiempo, el radical DPPH se decolora y pasa a su forma reducida como se muestra en la foto 12.

Para el aceite de ricino se prepararon soluciones en acetato de etilo tomando 25, 50, 100, 150, 200, 400 y 600  $\mu L$  de aceite (25, 50, 100, 150, 200,  $\mu L$  para el aceite de ricino deshidratado) y se completó a un mililitro. Luego en una celda de cuarzo se mezcló 300  $\mu L$  de estas soluciones con 2700  $\mu L$  de una solución de DPPH en acetato de etilo de  $1.12 \times 10^{-4} M$ . Se midió la absorbancia de estas soluciones en un espectrómetro UV-visible *Helios  $\gamma$*  (foto 13). Las lecturas se registraron a 517nm cada 30 segundos durante 130min.

El porcentaje de Inhibición del radical DPPH, %I se determinó a partir de la siguiente formula, donde  $A_{(DPPH)}$  es la absorbancia de la solución inicial de DPPH,  $A_{(muestra)}$  es la absorbancia de la solución inicial de DPPH a la que se le ha agregado la muestra en estudio.

$$\%I = ([A_{DPPH} - A_{muestra}] / A_{DPPH}) \times 100\%$$

Igualmente se determinó el  $IC_{50}$ , que es la cantidad de muestra necesaria para inhibir al 50% la concentración de los radicales libres de DPPH. Para esto se graficó el % de inhibición en función de la concentración de aceite ( $\mu g / mL$ ), la curva se ajustó a un valor de  $R^2 \approx 1$ . Luego se tomó el valor de mayor % de inhibición que debe ser el de la saturación y se dividió a la mitad, reemplazándolo en la ecuación original, se despeja el valor del  $IC_{50}$ .



**Foto 12.** Soluciones de DPPH:  
Izquierda-forma oxidada;  
derecha-forma reducida



**Foto 13.** Espectrofotómetro UV-  
visible *Helios γ*

## 6.8. Determinación de los índices de calidad para CO y DCO

### 6.8.1. Determinación del IA

Se pesa 5.00g de aceite en un matraz de 250mL. Se diluye con 50mL de metanol o cloroformo dependiendo de la solubilidad del aceite: para el aceite de ricino se diluye en metanol; para el aceite de ricino deshidratado en cloroformo. Se titula con solución estandarizada de KOH 0.1N utilizando 3 gotas de Fenolftaleína al 1% como indicador. La determinación se realiza por triplicado, además se debe realizar una determinación en blanco, utilizando todos los reactivos menos la muestra a ensayar.

El valor ácido de la muestra se calcula según:

$$IA (mgKOH/g \text{ de muestra}) = \frac{(A - B) \times N \times 56.1}{W}$$

Dónde:

A = volumen, en mL del álcali estándar utilizado en la titulación.

B = volumen, en mL del álcali estándar utilizado en la titulación del blanco.

N = normalidad del álcali estándar.

W= masa, en gramos de la muestra.

Para expresar en términos de ácidos grasos libres como porcentaje de ácido oleico, láurico o palmítico, dividir el índice de acidez por 1.99, 2.81, o 2.19, respectivamente.

### **6.8.2. Determinación del I<sub>2</sub>, método de Wijs**

Para el aceite de ricino, se pesa aproximadamente entre 0.30-0.37g de muestra. La muestra se diluye con 15 mL de cloroformo seguido de la adición de 10mL de solución de Wijs con agitación suave. Se tapa herméticamente con un tapón esmerilado y se guarda en oscuridad por treinta minutos. Luego se agrega 5mL de solución acuosa de KI al 15% y 50mL de agua destilada hervida y fría lavando cualquier cantidad de yodo libre en la tapa. Se titula inmediatamente (utilizando una micro bureta) con solución estándar de tiosulfato de sodio 0,1N hasta que el color amarillo casi desaparezca, luego se agrega 1mL de solución de almidón al 1% y se continua hasta que el color azul desaparezca completamente. Hacia el final de la titulación se tapa el Erlenmeyer y se agita vigorosamente de manera que todo el yodo remanente en la capa de cloroformo pase a la capa de yoduro de potasio. La determinación se realiza por triplicado, además se debe realizar una determinación en blanco, utilizando todos los reactivos menos la muestra a ensayar.

Para el aceite de ricino deshidratado se trabajó con un peso de muestra entre 0.1954-0.2442g. La muestra se diluyó con 15 mL de cloroformo seguido de la adición de 15mL de solución de Wijs. Se procedió de igual forma como en el caso del aceite de ricino, pero esta vez se guardó en oscuridad por una hora. Los cálculos se expresan en términos de (gI<sub>2</sub>/100g de aceite), utilizando la siguiente expresión:

$$\text{Índice de Yodo} = \frac{(B - S) \times N \times 12.69}{W}$$

Dónde:

B = es el volumen (mL) de tiosulfato de sodio requerido para titular el blanco.

S = es el volumen (mL) de tiosulfato de sodio requerido para titular la muestra.

N = es la normalidad calculada de la estandarización del tiosulfato de sodio.

W = es el peso de la muestra.

### 6.8.3. Determinación del IP

Se pesa 5.000g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250mL. Adicionar 30mL de solución de ácido acético y cloroformo, tapar, remover el matraz hasta que la muestra se disuelva en la solución. Agregar 500  $\mu$ L de solución saturada de yoduro de potasio.

Agitar la solución por un periodo exacto de un minuto y luego agregar 30mL de agua destilada. Titular con la solución de tiosulfato de sodio 0.1N agregándose gradualmente y con agitación vigorosa. Continuar la titulación hasta que el color amarillo haya casi desaparecido. Adicional un mililitro de solución de almidón indicador. Continuar la titulación agitando el frasco vigorosamente cerca del punto final para liberar todo el yodo de la solución en cloroformo. Agregar gota a gota hasta que el color azul desaparezca. La determinación se realiza por triplicado. Si la titulación es menor de 0.5mL se repite la determinación usando una solución de tiosulfato de sodio 0.01N. Realizar una determinación en blanco de los reactivos.

El índice de peróxidos se calcula según:

$$IP = \frac{[(S - B) \times N \times 1000]}{W}$$

Dónde:

S = es el volumen (mL) de tiosulfato de sodio requerido para titular la muestra.

B = es el volumen (mL) de tiosulfato de sodio requerido para titular el blanco.

N = es la normalidad calculada de la estandarización del tiosulfato de sodio.

W = es el peso de la muestra (g).

De esta ecuación, el IP esta expresado como los meq de oxígeno activo/ Kg de muestra y es igual a los mmol de oxígeno activo/ 2Kg de muestra.



#### 6.8.4. Determinación del OH

Se pesan 2,000 g de muestra en un matraz de 250mL. Se agregan 5mL de la solución piridina-anhídrido acético. Simultáneamente se prepara un blanco con 5mL de reactivo piridina-anhídrido acético en un segundo matraz de 250mL. Ensamblar cada matraz a un condensador y calentar sobre un baño de glicerina a 80°C por una hora, con agitación constante. Luego se agrega por la boca del condensador 10mL de agua destilada y se calienta por 10 minutos adicionales. Cuando la muestra está fría se le agregan 25mL de butanol neutralizado destilado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0,5N.

Por otro lado se determina el índice de acidez. Se pesa la misma cantidad de muestra utilizada para la acetilación. Se le adiciona 10mL de piridina destilada. La muestra se calienta en un baño de glicerina a 80°C por una hora con agitación constante. Luego se le agrega por la boca del condensador 10mL de agua destilada y se calienta por diez minutos adicionales. Cuando la muestra está fría se le agrega 25mL de butanol neutralizado destilado, finalmente se titula con la solución de KOH 0,5N. La determinación se realiza por triplicado.

El índice de hidroxilo se calcula según:

$$\text{Índice de hidroxilo} = \frac{(B + (\frac{S \times A}{C}) - V)}{S} \times N \times 56,1 \text{ (mgKOH / g muestra)}$$

Dónde:

S = peso de muestra utilizada para la acetilación.

A = Volumen de KOH requerida para la titulación del valor ácido (mL).

B = Volumen e KOH requerida para la titulación del blanco (mL).

C = peso de muestra para el valor ácido.

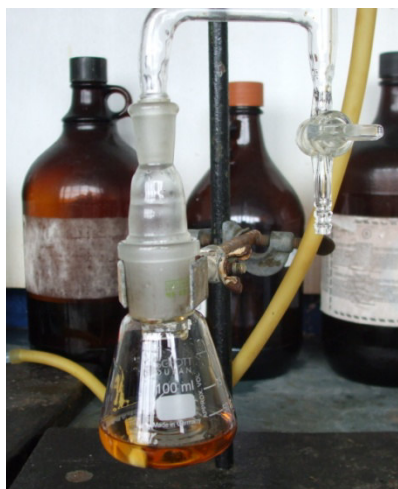
V = Volumen KOH requerido para la titulación de la muestra acetilada (mL).

## **7. RESULTADOS**

### 7.1. Deshidratación de CO

Las muestras fueron progresivamente cambiando de color de amarillo hasta rojo intenso, se observó que la viscosidad aumentó en relación directa con el tiempo de deshidratación. En la foto 14 y 15 se observan las etapas inicial y final de la deshidratación del aceite de ricino. A 80 min de reacción (foto 15) a se observó la formación de una sustancia viscosa semejante a un plástico.

**Foto 14.** DCO-15, durante su enfriamiento al vacío



**Foto 15.** DCO-80 min.

**Tabla 5.** Deshidratación de CO

Peso de aceite de ricino (g)	Tiempo de deshidratación (min.)	Viscosidad	Apariencia	DCO
20,134	15	+	Color rojo	DCO-15
20,284	30	++	Color rojo	DCO-30
20,186	60	+++	Color rojo	DCO-60
20,005	80	++++	Color amarillo, altamente viscoso	DCO-80

### 7.2. Destilación de FAMES de CO

Se obtuvieron los siguientes resultados de la destilación de los FAMES del aceite de ricino los cuales se contemplan en la tabla 6.

**Tabla 6.** Tab de las fracciones de destilación de CO.

Temperatura de ebullición °C	Fracción	Observaciones
190-192	1	éster metílico del ácido ricinoléico
90	2	No determinado
80	3	No determinado
76	4	No determinado
74	5	No determinado
100-112	6	No determinado

### 7.3. Transesterificación de DCO

**Tabla 7.** Rendimiento de la reacción de transesterificación de DCO.

Código de Aceite	W aceite (g)	W FAMES (g)	%Rendimiento
DCO-15	18.339	12.039	66
DCO-30	22.858	13.216	58
DCO-60	18.007	5.759	32

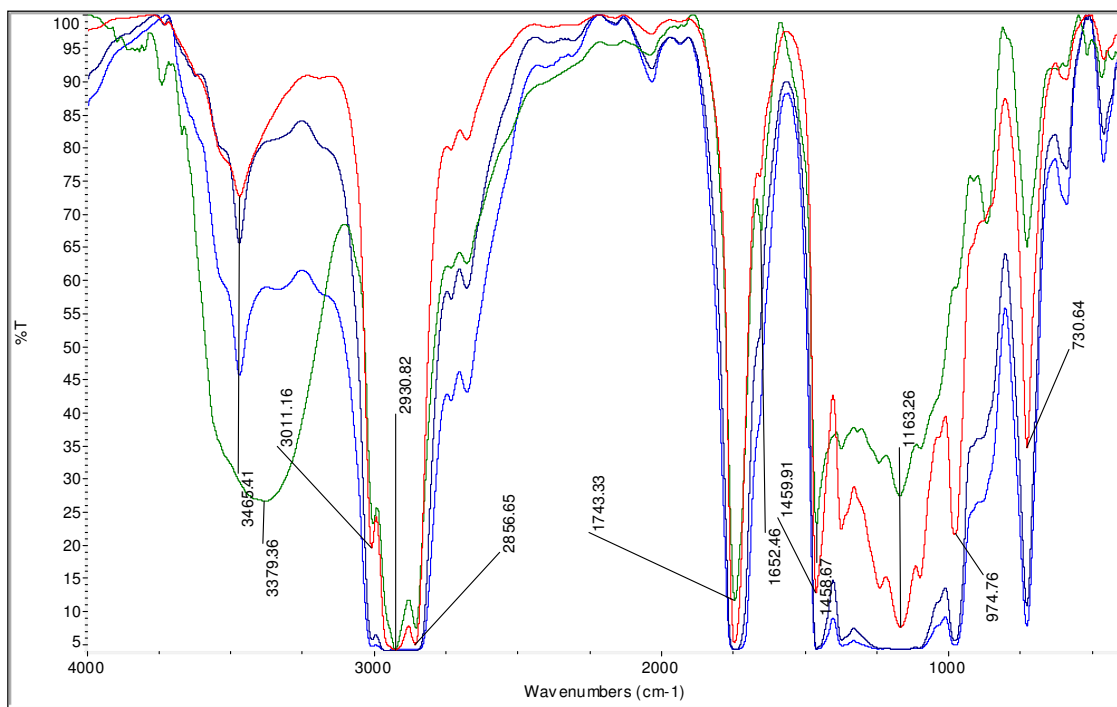
#### 7.4. Caracterización por espectroscopía FTIR de CO y DCO

En la tabla 8 se dan las bandas de absorción significativas de los espectros superpuestos de CO y DCO. En el espectro FTIR de la Figura 21 se observan la Tensión -OH del espectro de CO como una banda ancha, luego se observa en los espectros de DCO la disminución paulatina de la tensión OH, asimismo se correlaciona la tensión OH de ácidos graso libre a  $3465\text{ cm}^{-1}$  y una banda ancha que aumenta en correlación directa con el tiempo de deshidratación, de igual forma se observa para el grupo funcional carbonilo a  $1743\text{ cm}^{-1}$ . La señal del doble enlace a  $3011\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de DCO tiene una mayor intensidad que en el CO puesto que poseen una mayor cantidad de dobles enlaces no conjugados. Por otro lado, en la región de la huella dactilar, se observa la señal del enlace  $\text{=C-H}$  a  $974\text{ cm}^{-1}$ , que es característica de los dobles enlaces conjugados. Igualmente la absorbancia de la señal del grupo  $\text{-CH}_2$  y del grupo éster es más ancha conforme aumentan el tiempo de deshidratación.

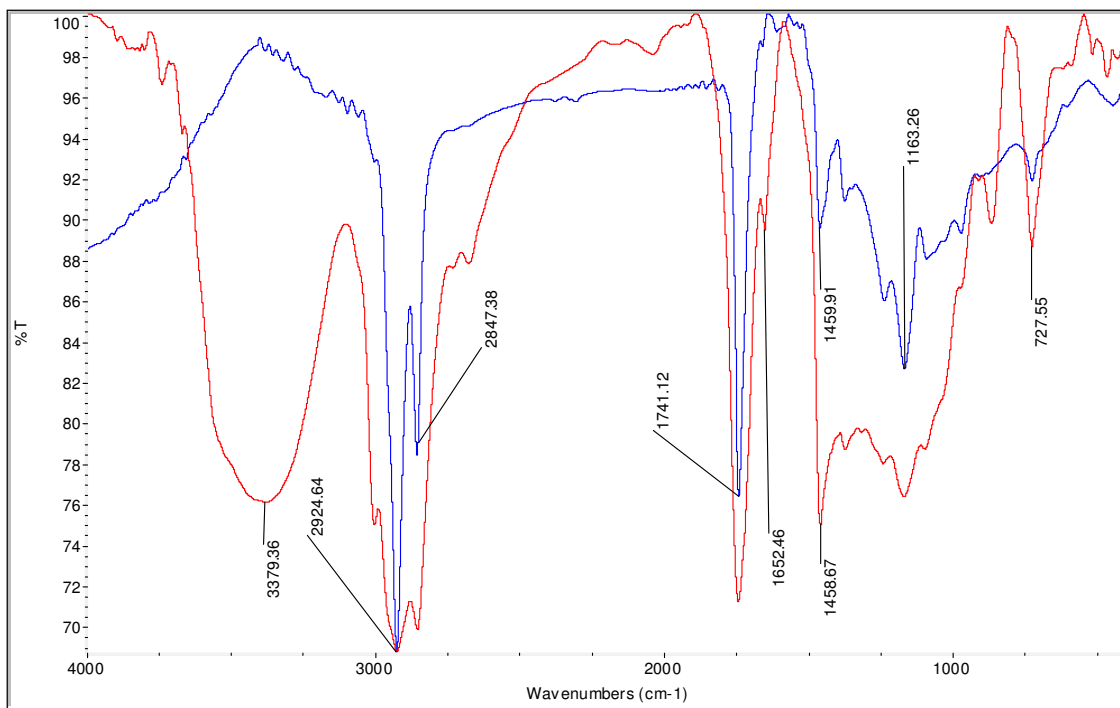
En la Figura 22 se observa el espectro FTIR del aceite de ricino deshidratado a 80 min. Las bandas de absorción son muy similares a los espectros FTIR de DCO, excepto por la desaparición de la señal de los dobles enlaces no conjugados.

**Tabla 8.** Bandas de Absorción significativas FTIR de CO y DCO.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Grupo funcional	Comentario
3379	-OH	Tensión OH
3465	-OH	Tensión OH de ácido graso
3011	$\text{=C-H}$	Tensión de enlace $\text{=C-H}$
2830; 2856	-C-H	Estiramiento de las cadenas Hidrocarbonadas C-H
1743	C=O	Estiramiento C=O
1652	C=C	Estiramiento C=C
1459	$\text{-CH}_2$	Deformación $\text{-CH}_2$
1163	$\text{R-CO-O-R}^1$	Zona espectral del múltiples solapamientos (Ester)
974	$\text{=C-H}$	Vibración de Flexión, fuerte
730	$\text{-CH}_2$	Vibración esquelética $\text{-CH}_2$



**Figura 21.** Espectro FTIR de CO vs. DCO; en Verde: CO; en celeste: DCO-60; en azul: DCO-30; en rojo: DCO-15; en negro

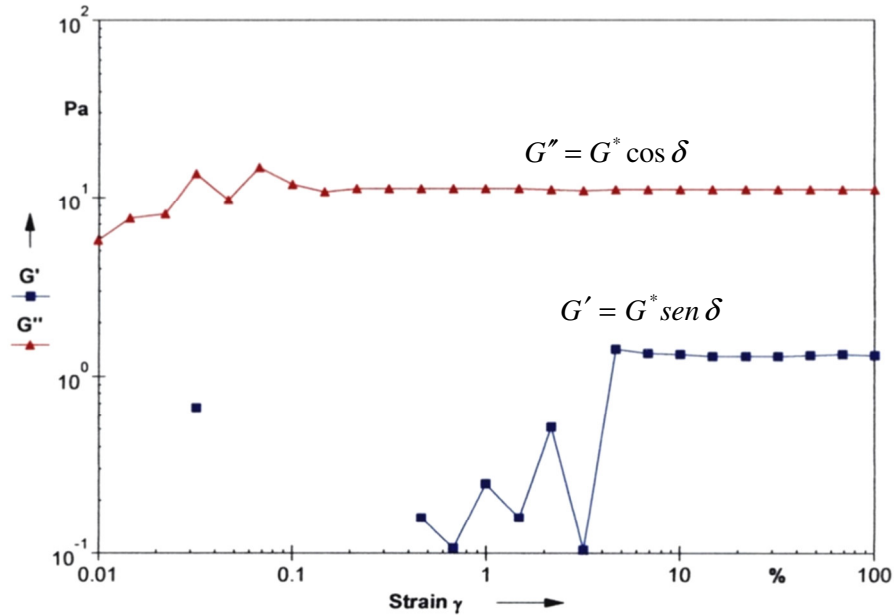


**Figura 22.** Espectro FTIR de DCO-80; en Azul: DCO-80; en rojo: CO

## 7.5. Determinación de las propiedades reológicas de CO y DCO

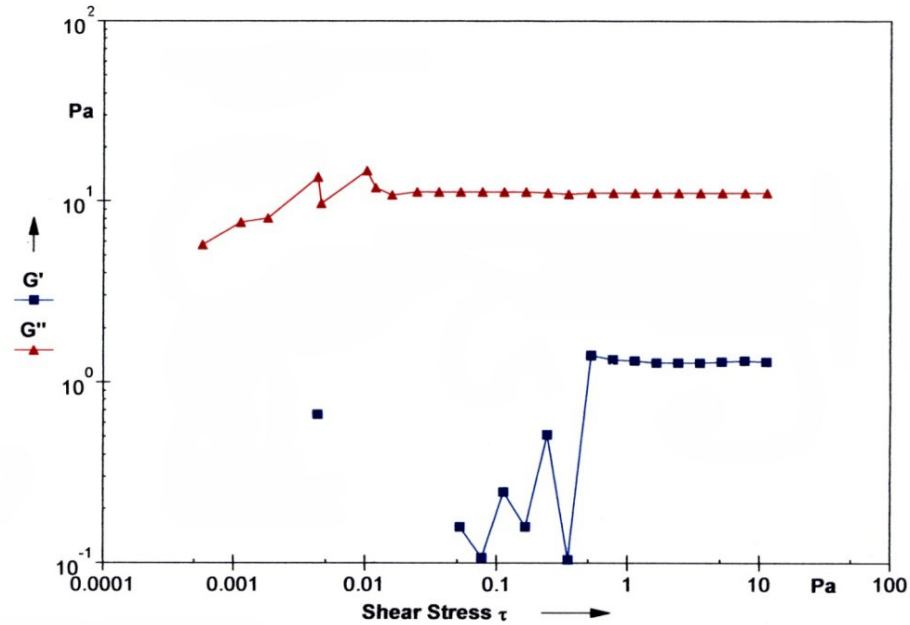
### 7.5.1. Caracterización reológica de CO y DCO

#### 7.5.1.1.CO



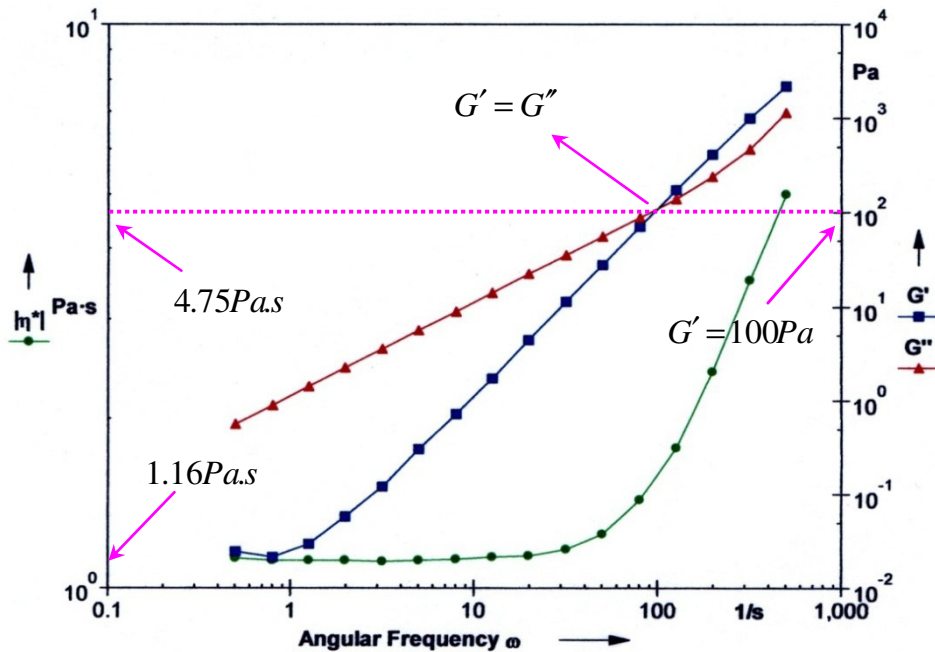
**Figura 23.** Reograma de barrido de amplitud para CO a CSD.

La Figura 23 para CO representa el modelamiento de su comportamiento viscoelástico al ser sometido a una deformación de esfuerzo controlado, **CSD**. En el eje “y” se encuentra el módulo elástico  $G'$  o módulo de almacenamiento y  $G''$  el módulo viscoso o módulo de pérdida en unidades de pascas Pa, y en el eje “x” se encuentra el porcentaje de esfuerzo (Strain)  $\gamma$  %. A valores de esfuerzo  $\gamma \leq 0.1\%$  se observa poca resistencia al esfuerzo en la componente viscosa ( $G''$ ), en cambio se ofrece una mayor resistencia  $\gamma \leq 4\%$ , en la componente elástica ( $G'$ ). En CO el módulo elástico permanece constante a partir de  $\gamma \geq 4\%$ ,  $G' = 1.53 Pa$  mientras que se observa un carácter viscoso lineal a partir de un  $\gamma \geq 0.1\%$ . El carácter viscoelástico lineal se observa a partir de un  $\gamma \geq 4\%$ . Por otro lado se observa que  $G'' > G'$  en todo el barrido de amplitud ( $\tan \delta = G''/G' = 6.65 > 1$ ;  $G^* = 68.46 Pa$ ), por lo tanto, si en el aceite de ricino predomina el comportamiento viscoso, se comporta como un semi-líquido.



**Figura 24.** Reograma de barrido de amplitud a CSS de CO

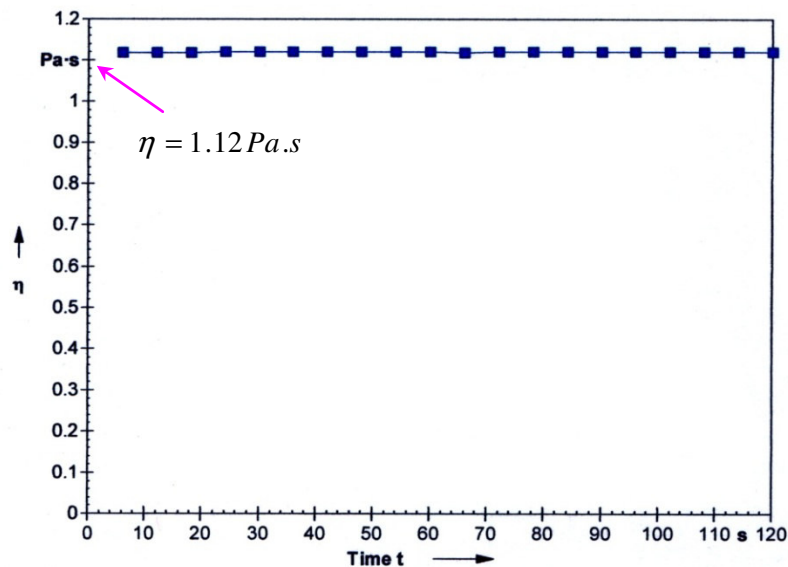
En la Figura 24, se observa que  $G'' > G'$  en todo el barrido de amplitud (mayor carácter viscoso que elástico). El aceite de ricino tiene un carácter viscoso tipo newtoniano lineal a partir de  $\tau \geq 0.0125 Pa$ , mientras que el comportamiento elástico lineal empieza desde un valor de esfuerzo cortante de  $\tau \geq 0.8 Pa$ . La región viscoelástica lineal comienza en este valor ( $\tau \geq 0.8 Pa$ ), siendo el carácter viscoso dominante sobre el carácter elástico.



**Figura 25.** Reograma de barrido de frecuencia de CO.

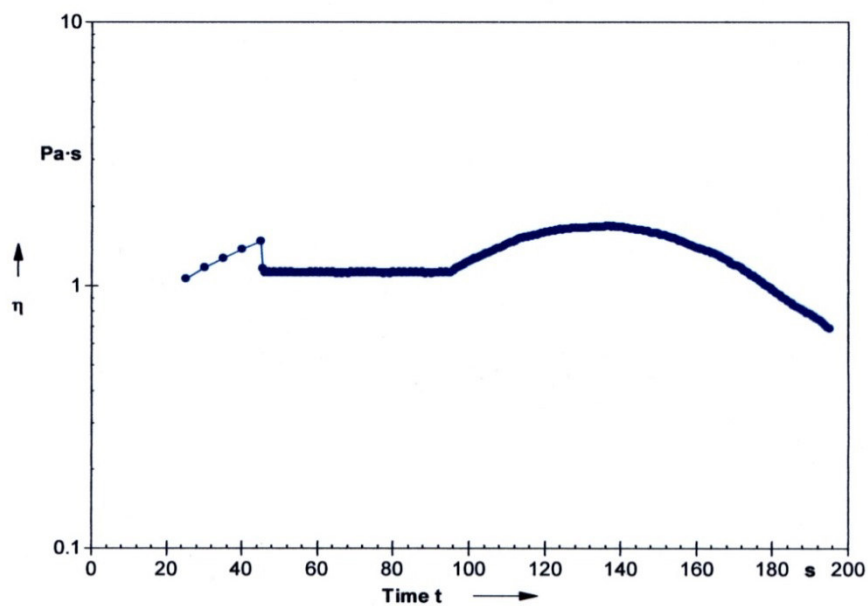


En la figura 25 se observa el módulo viscoso, módulo elástico y viscosidad compleja  $\eta^*$  en función de la frecuencia angular  $\omega$ . Se observa que la curva de la componente viscosa  $G''$  subtiende una menor pendiente que la curva de la componente elástica  $G'$ , por consiguiente la componente elástica crece más rápido que la componente viscosa conforme aumenta la frecuencia angular. En el rango de frecuencias de 1 a 100 Hz se observa un mayor carácter viscoso, (fluye). A valores de  $\omega \geq 100$  Hz se observa un mayor carácter elástico, la elasticidad es dominante (rebota). También se observa que la viscosidad compleja permanece constante en el rango de frecuencias de 1 a 20 Hz a un valor de  $1.16 \text{ Pa.s}$ . Luego la viscosidad compleja aumenta y se produce el cambio de carácter dominante a elástico. La frecuencia de cruce donde  $G' = G''$  tiene un valor de 100Hz (punto gel). En este punto  $G' = 100 \text{ Pa}$  y  $G'' = 141.42 \text{ Pa}$ . El aumento de la viscosidad compleja podría explicarse debido al entrecruzamiento de las cadenas de ácido graso del triglicérido. Por lo tanto el aceite de ricino se comporta como fluido del tipo pseudoplástico.



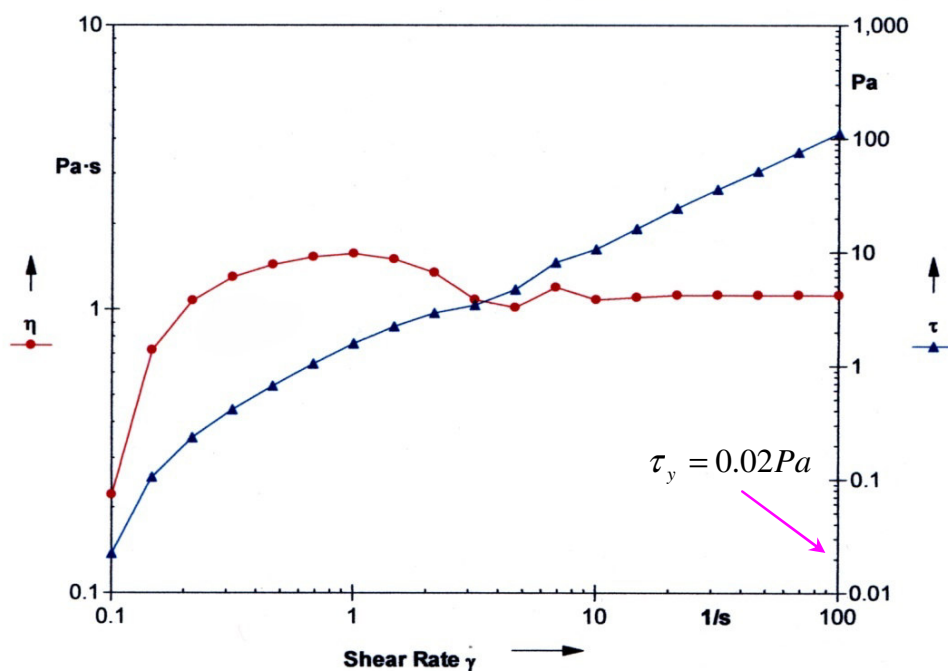
**Figura 26.** Reograma de viscosidad dinámica de CO.

En la Figura 26, al aplicar una velocidad de corte constante (*Shear rate* estacionaria) el aceite de ricino presenta una viscosidad estacionaria e independiente del tiempo que produce un valor de la viscosidad constante  $\eta = 1.12 \text{ Pa.s}$ . A la velocidad de corte aplicada por ser muy pequeña no se produce un cambio en su microestructura.



**Figura 27.** Reograma tixotrópico de CO.

En la Figura 27, se observa que la variación de la viscosidad dinámica con el tiempo. Al inicio se aplica una velocidad de corte infinitesimal muy baja, luego de aplicar un movimiento con una velocidad de corte  $\dot{\gamma}$  más alta, se produce una disminución de la viscosidad. Al regresar a la velocidad de corte  $\dot{\gamma}$  muy baja, el aceite de ricino recupera su estructura inicial, es decir es poco elástico.

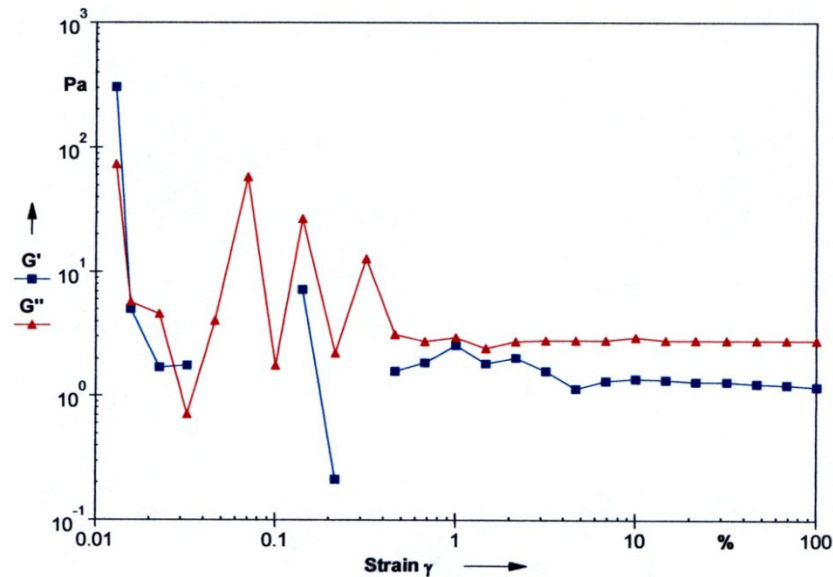


**Figura 28.** Reograma de viscoelasticidad de CO

En la figura 28, se observa una fuerza de cedencia igual a  $\tau_y = 0.02 Pa$ . El esfuerzo cortante va en aumento de manera lineal a medida que aumenta la velocidad de corte. Por lo tanto el comportamiento elástico lineal que cumple la ley de Hooke ( $G^* = \tau/\dot{\gamma}$ ) se aprecia en toda la escala del experimento. A velocidades de corte  $\dot{\gamma} \leq 3 Hz$  se puede apreciar una pequeña resistencia al corte. A velocidades mayores de corte, se observa el comportamiento

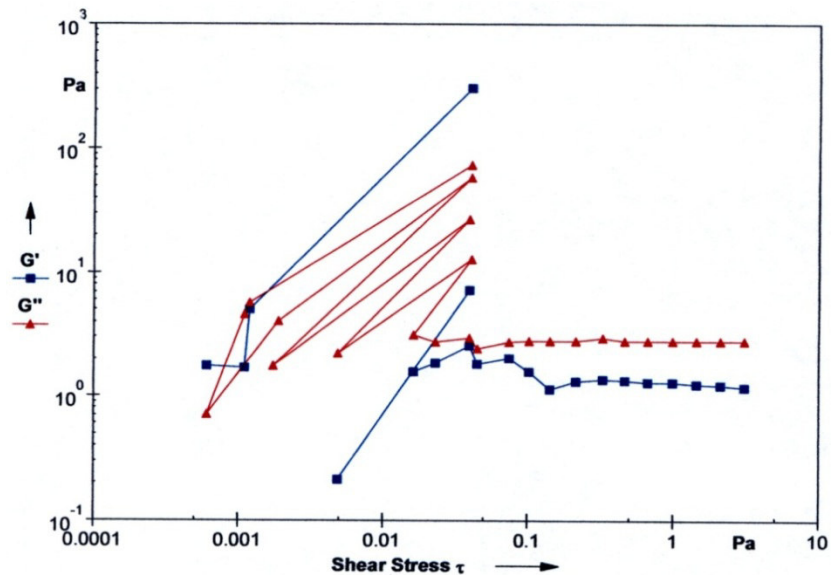
viscoso lineal donde ( $\eta^* = \tau/\gamma$ ) la viscosidad permanece constante y se comporta como fluido newtoniano. La región viscoelástica se observa a partir de  $\gamma \geq 10\%$ . Por lo tanto CO se puede clasificar como un fluido pseudoplástico.

### 7.5.1.2. DCO-15



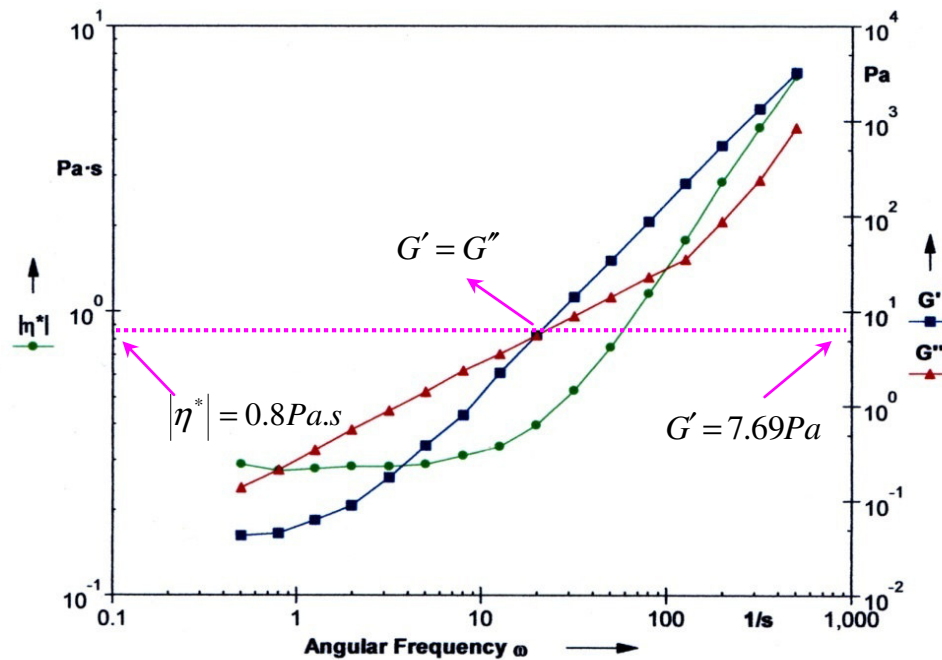
**Figura 29.** Reograma de barrido de amplitud para DCO-15 a CSD.

En la Figura 29 se observa una alta resistencia al esfuerzo para valores de  $\gamma \leq 1\%$ . Se observa un carácter viscoelástico lineal a partir de  $\gamma \geq 10\%$ . Por otro lado se observa que  $G' > G''$  en todo el barrido de amplitud,  $G'' = 3\text{ Pa}$  y  $G' = 1.67\text{ Pa}$ ,  $\tan\delta = 1.80 > 1$  y  $G^* = 8.75\text{ Pa}$ , por lo que el aceite de ricino deshidratado (DCO-15) presenta un mayor carácter viscoso que elástico. Comparando los valores de  $\tan\delta$  del aceite de ricino y DCO-15, se observa que en el aceite de ricino hay una menor interacción por entrecruzamiento que en el aceite DCO-15.



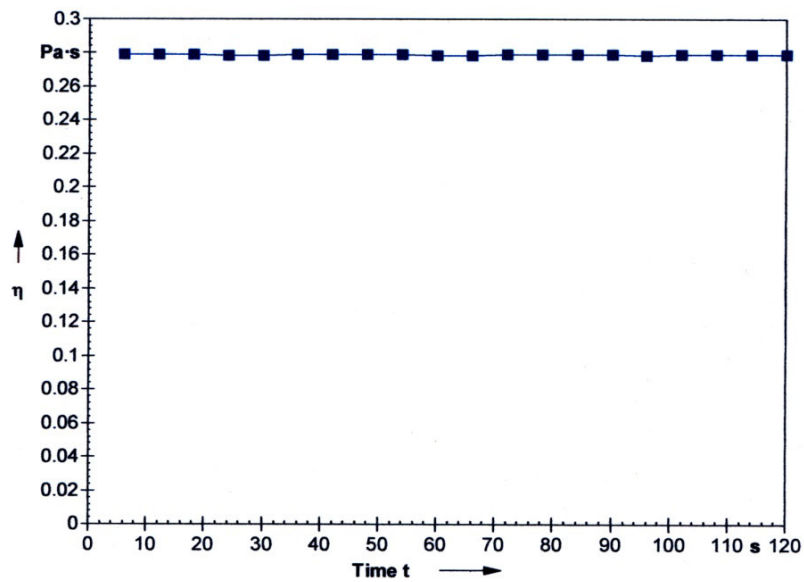
**Figura 30.** Reograma de barrido de amplitud a CSS de DCO-15

En la Figura 30, se observa que  $G'' > G'$  en la región viscoelástica (mayor carácter viscoso que elástico). El aceite de ricino deshidratado tiene un carácter viscoelástico tipo newtoniano lineal a partir de  $\tau \geq 0.2 Pa$ . A valores bajos de velocidad de corte ( $\tau < 0.01 Pa$ ) se observa una alta resistencia al esfuerzo. En la región viscoelástica se observan los valores de  $G'' = 2.75 Pa$  y  $G' = 1.42 Pa$ , siendo  $\tan \delta = 1.94 > 1$ .



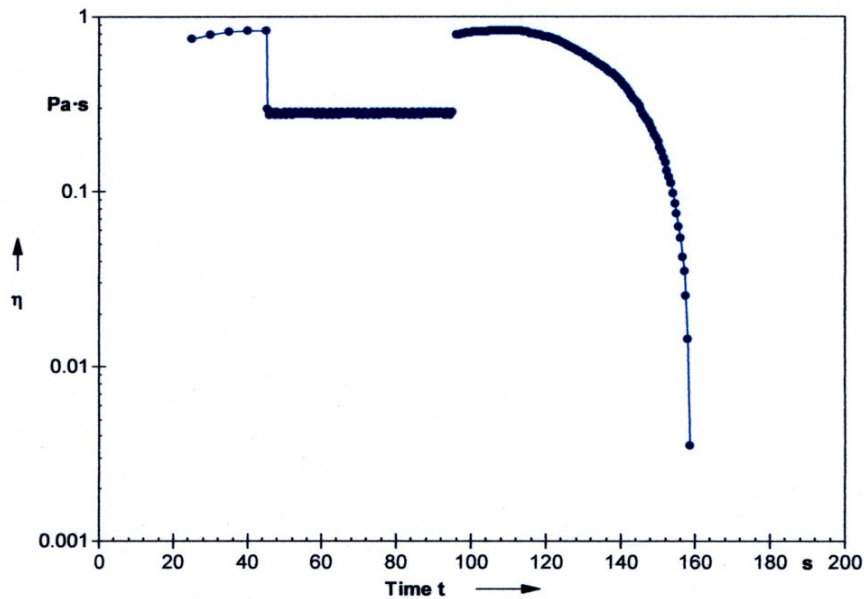
**Figura 31.**Reograma de barrido de frecuencia de DCO-15.

En la Figura 31 se observa que para  $G''$  subtiende una menor pendiente que la curva de  $G'$ , por consiguiente la componente elástica crece más rápido que la componente viscosa conforme aumenta la frecuencia angular. En el rango de frecuencias de 1 a 20 Hz se presenta un mayor carácter viscoso, fluye; a valores de  $\omega \geq 20 Hz$  se observa un mayor carácter elástico, la elasticidad es dominante (rebota). También se observa que la viscosidad compleja permanece constante en el rango de frecuencias de 1 a 10 Hz a un valor de  $0.3 Pa.s$ . Luego la viscosidad compleja aumenta. La frecuencia de cruce donde  $G' = G''$  (punto gel) tiene un valor de 20 Hz. En este punto  $G' = G'' = 7.69 Pa$  y  $G^* = 10.88 Pa$ . La diferencia en las frecuencias de cruce entre el aceite de ricino (CO) y DCO-15, se debe a una disminución del peso molecular como resultado de la deshidratación.  $G^*$ , es una medida de la resistencia del material a ser deformado y por consiguiente mientras más alto sea el valor de  $G^*$ , mayor será el peso molecular de la sustancia en estudio, ya que ofrece una mayor resistencia a la deformación.



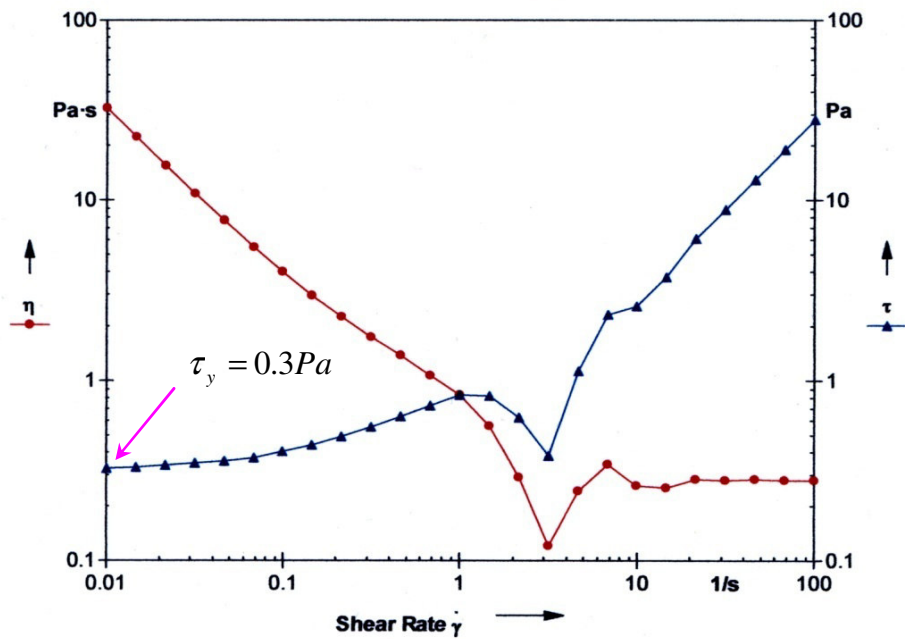
**Figura 32.** Reograma de viscosidad dinámica de DCO-15.

En La Figura 32 se observa que al aplicar una velocidad de corte constante (Shear rate) el aceite de ricino deshidratado presenta una viscosidad constante independiente del tiempo. El valor de la viscosidad  $\eta = 0.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  es menor en comparación al aceite de ricino (CO); esto se puede explicar por la deshidratación, al tener el aceite de ricino deshidratado menor peso molecular, un mayor número de dobles enlaces y por consiguiente una mayor fluidez. Su comportamiento es de tipo de fluido Newtoniano.



**Figura 33.** Reograma tixotrópico de DCO-15

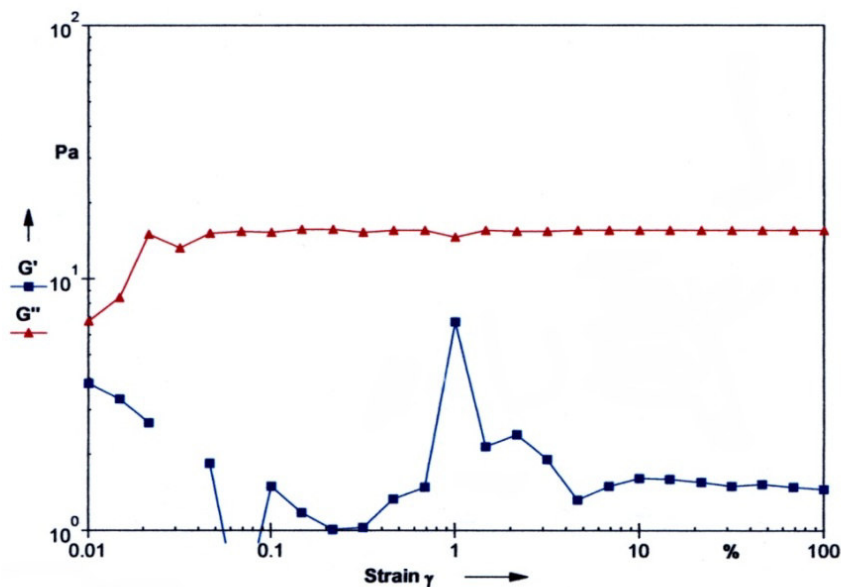
En la Figura 33 se aprecia que el aceite de ricino deshidratado (DCO-15) se recupera rápidamente al dejar de aplicarse el esfuerzo. Es más elástico que CO.



**Figura 34.** Reograma de viscoelasticidad de DCO-15.

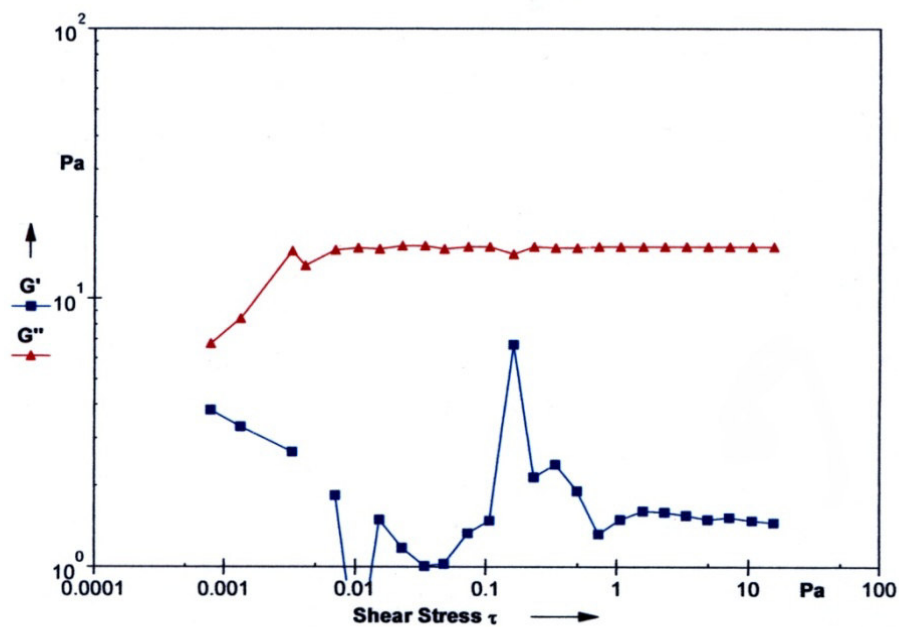
En la Figura 34, se observa que la viscosidad cae rápidamente a velocidades de corte muy bajas hasta un valor mínimo de *shear rate* ( $\gamma = 3\text{Hz}$ ) mientras que el esfuerzo cortante produce pequeñas variaciones en la micro estructura del aceite, sin embargo a partir de  $\gamma = 3\text{Hz}$  se producen cambios importantes en la estructura. También se observa una fuerza de cedencia igual a  $\tau_y = 0.3\text{ Pa}$ . El carácter viscoso se observa a una velocidad de corte  $\gamma \geq 10\text{Hz}$ , donde la relación ( $\eta^* = \tau/\gamma$ ) permanece constante. El carácter elástico se observa también a una velocidad de corte  $\gamma \geq 10\text{Hz}$  donde la relación ( $G^* = \tau/\gamma$ ) es constante en forma lineal. A velocidades de corte  $\gamma \leq 1\text{Hz}$  se observa una disminución de la viscosidad con el corte y cae a un valor mínimo de *Shear rate* ( $\gamma = 3\text{Hz}$ ). A partir de este punto se produce un pequeño cambio en la estructura hasta  $\gamma = 10\text{Hz}$ . A valores de  $\gamma \geq 10\text{Hz}$ , se observa una estructura constante (comportamiento viscoelástico). Por lo tanto, el aceite tiene un comportamiento No Newtoniano de la clase pseudoplástico.

### 7.5.1.3. DCO-30



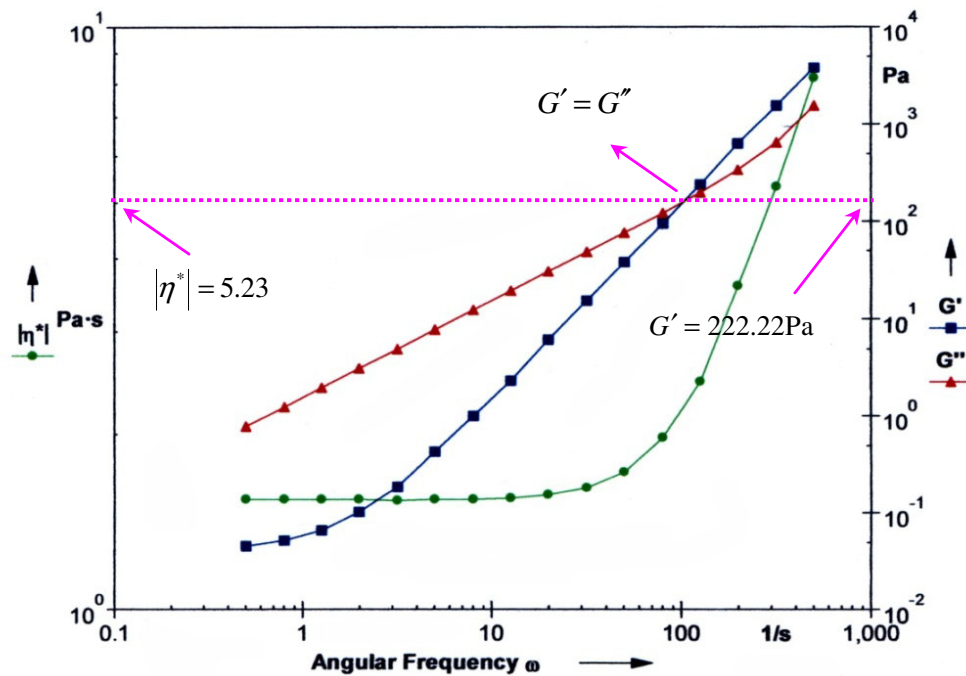
**Figura 35.** Reograma de barrido de amplitud a CSD de DCO-30.

En la Figura 35 se observa un carácter viscoelástico newtoniano lineal a partir de  $\gamma \geq 10\%$ . Por otro lado se observa que  $G'' > G'$  en todo el barrido de amplitud,  $G'' = 15.83 Pa$  y  $G' = 1.67 Pa$ ,  $\tan \delta = 9.48 > 1$  y  $G^* = 1.68 Pa$  por lo que el aceite de ricino deshidratado (DCO-30) presenta un mayor carácter viscoso que elástico. Comparando los valores de  $\tan \delta$  del aceite DCO-15 se observa que en el aceite DCO-15 tiene una mayor interacción por entrecruzamiento que el aceite DCO-30.



**Figura 36.** Reograma de barrido de amplitud a CSS para DCO-30

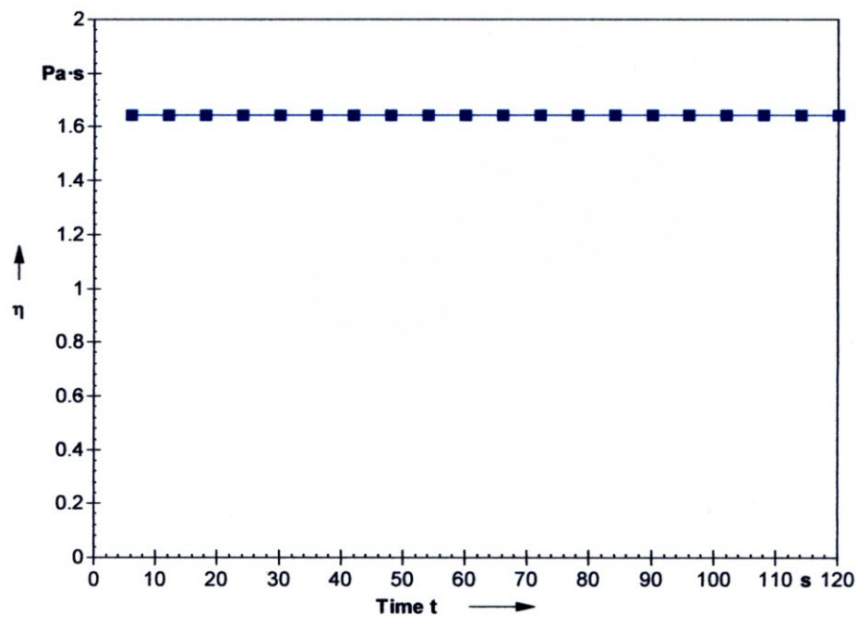
En la Figura 36, se observa que  $G'' > G'$  en la región viscoelástica (mayor carácter viscoso que elástico). El aceite de ricino deshidratado (DCO-30) tiene un carácter viscoelástico a partir de  $\tau \geq 1Pa$ . A valores bajos de velocidad de corte ( $\tau < 1Pa$ ) se observa una alta resistencia al esfuerzo de la componente elástica. En la región viscoelástica se observan los valores de  $G'' = 16.67Pa$  y  $G' = 1.83Pa$ , siendo  $\tan \delta = 9.48 > 1$ .



**Figura 37.**Reograma de barrido de frecuencia de DCO-30

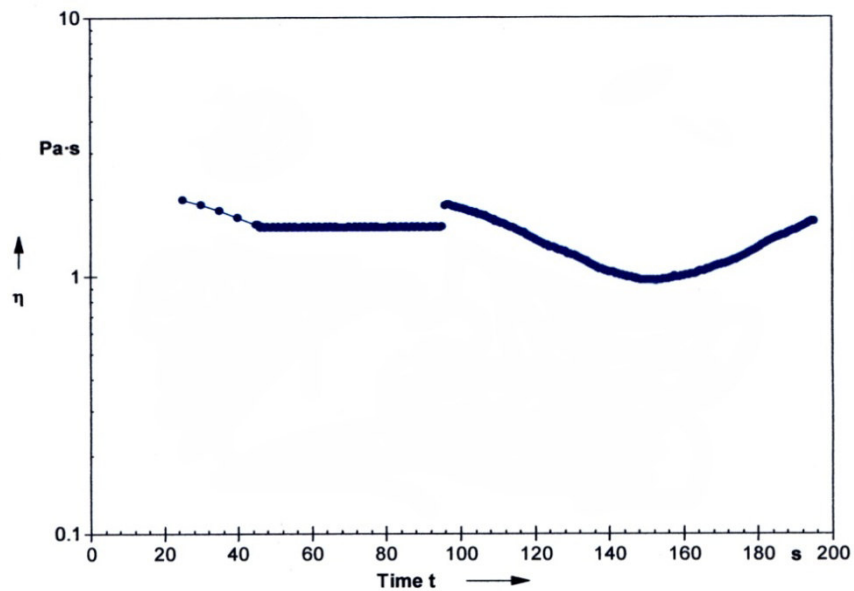
En la Figura 37, se observa que la curva para  $G''$  subtiende una menor pendiente que la curva de  $G'$ , por consiguiente la componente elástica crece más rápido que la componente viscosa. En el rango de frecuencias de 1 a 100 Hz se presenta un mayor carácter viscoso, la viscosidad es de carácter elástico (fluye); a valores de  $\omega \geq 100Hz$  se observa un mayor carácter elástico, la elasticidad es dominante (rebota). También se observa que la viscosidad compleja permanece constante en el rango de frecuencias de 0.5 a 10 Hz a un valor de  $1.63Pa.s$  (comportamiento Newtoniano). Luego la viscosidad compleja aumenta. La frecuencia de cruce donde  $G' = G''$  (punto gel) tiene un valor de 100Hz. En este punto  $G' = G'' = 222.22Pa$  y  $G^* = 314.26Pa$ . La diferencia en las frecuencias de cruce del aceite DCO-15 y DCO-30, se debería posiblemente a un aumento del peso molecular del aceite debido a posiblemente a reacciones de polimerización durante la deshidratación de CO.





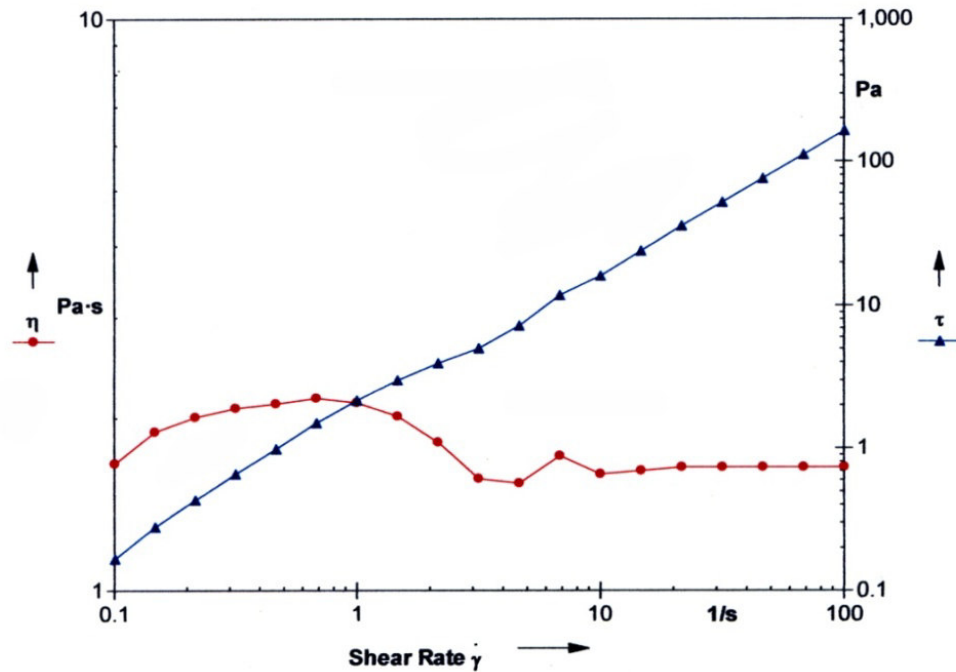
**Figura 38.** Reograma de viscosidad dinámica de DCO-30

En la Figura 38, se observa que al aplicar una velocidad de corte constante (Shear rate) el aceite (DCO-30) presenta una viscosidad constante independiente del tiempo, el valor de la viscosidad  $\eta = 1.64 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , es mayor que el aceite DCO-15.



**Figura 39.** Reograma tixotrópico de DCO-30

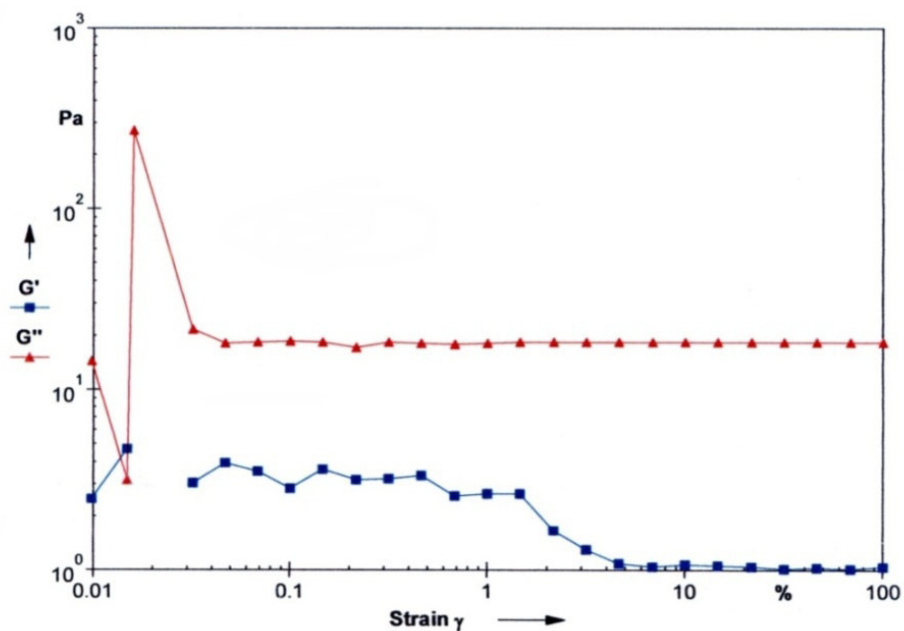
En la Figura 39 se observa que el aceite de ricino deshidratado (DCO-30) se recupera rápidamente al dejar de aplicarse el esfuerzo. Comparado con el aceite DCO-15, se observa una mejor respuesta a la recuperación, es decir es menos elástico que DCO-15



**Figura 40.** Reograma de viscoelasticidad de DCO-30

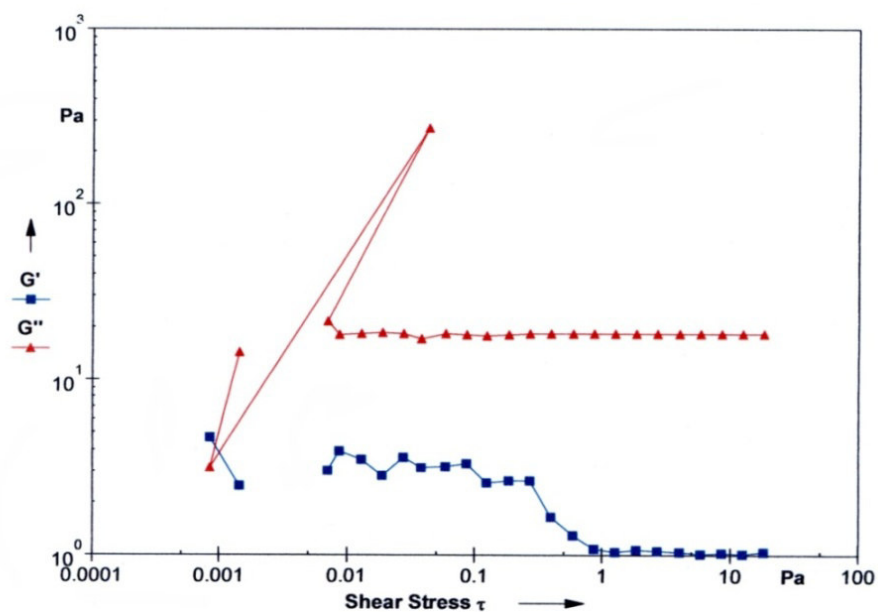
En la Figura 40, para el aceite de ricino deshidratado (DCO-30), se observa un perfil de corte similar al aceite de ricino. También se observa una fuerza de cedencia igual a  $\tau_y = 0.15 Pa$ . El carácter viscoelástico se observa a una velocidad de corte  $\dot{\gamma} \geq 10 Hz$ , donde la relación ( $\eta^* = \tau/\dot{\gamma}$ ) permanece constante. A valores de  $\dot{\gamma} \geq 10 Hz$ , se observa una estructura constante (comportamiento viscoelástico). Se observa que la velocidad de corte es proporcional al corte por lo que el fluido del tipo pseudoplástico.

#### 7.5.1.4. DCO-60



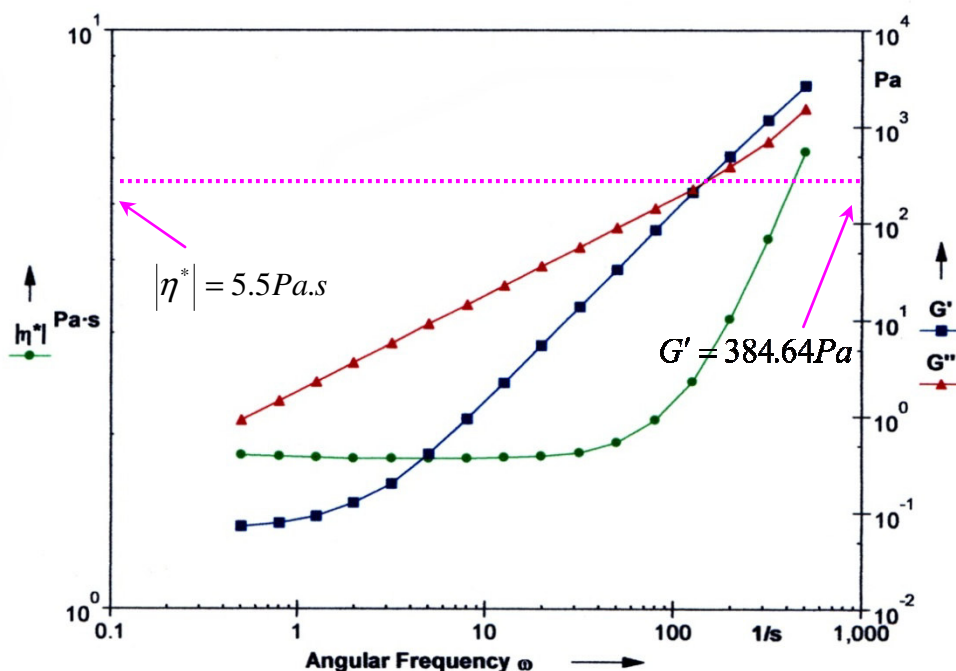
**Figura 41.** Reograma de barrido de amplitud CSD de DCO-60.

En la Figura 41 se observa un carácter viscoelástico newtoniano lineal a partir de  $\gamma \geq 10\%$ . Por otro lado se observa que  $G'' > G'$  en todo el barrido de amplitud,  $G'' = 18.75 Pa$  y  $G' = 1 Pa$ ,  $\tan \delta = 18.75 > 1$  y  $G^* = 1.00 Pa$  por lo que el aceite de ricino deshidratado (DCO-60) presenta un mayor carácter viscoso que elástico. Comparando los valores de  $\tan \delta$  del aceite DCO-15 se observa que en el aceite DCO-15 tiene una mayor interacción por entrecruzamiento que para el aceite DCO-60.



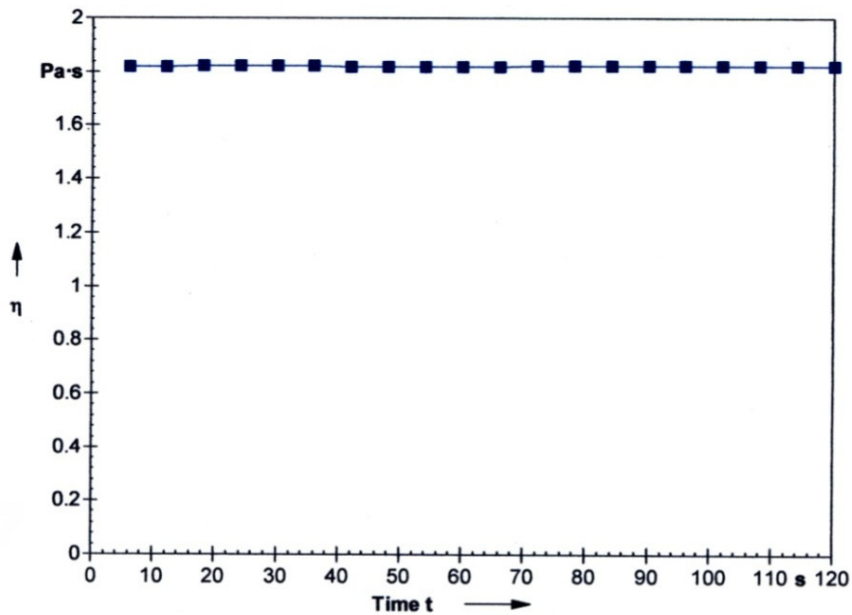
**Figura 42.** Reograma de barrido de amplitud a CSS de DCO-60.

En la Figura 42, se observa que  $G'' > G'$  en la región viscoelástica (mayor carácter viscoso que elástico). El aceite de ricino deshidratado (DCO-60) tiene un carácter viscoelástico a partir de  $\tau \geq 1Pa$ . A valores bajos de velocidad de corte ( $\tau < 0.1Pa$ ) se observa la resistencia al esfuerzo de la componente elástica. En la región viscoelástica se observan los valores de  $G'' = 18.82Pa$  y  $G' = 1.00Pa$ , siendo  $\tan \delta = 18.82 > 1$ .



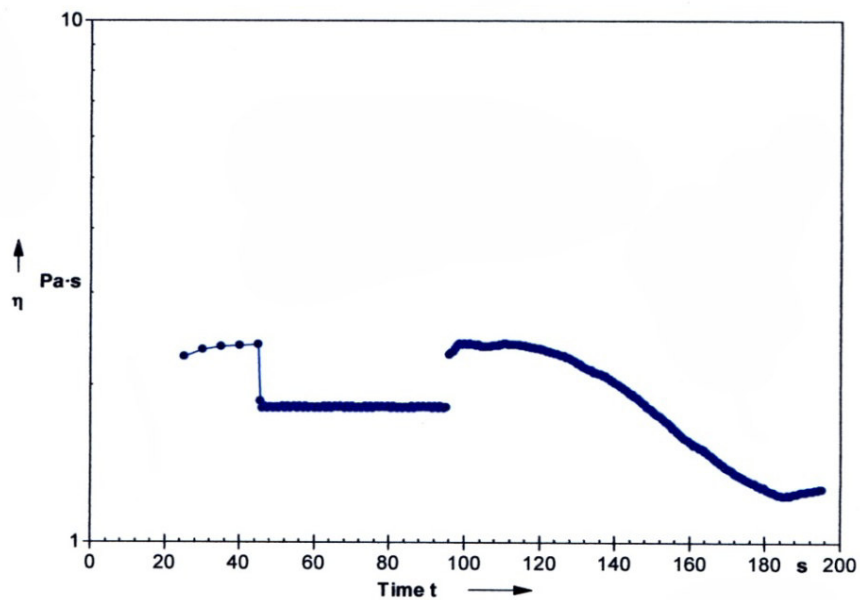
**Figura 43.**Reograma de barrido de frecuencia de DCO-60

En la Figura 43 se observa que la curva para  $G''$  subtiende una menor pendiente que la curva de  $G'$ , por consiguiente la componente elástica crece más rápido que la componente viscosa conforme aumenta la frecuencia angular  $\omega$ . En el rango de frecuencias de 1 a 170 Hz se presenta un mayor carácter viscoso, fluye; a valores de  $\omega \geq 100Hz$  se observa un mayor carácter elástico, la elasticidad es dominante, rebota. También se observa que la viscosidad compleja permanece constante en el rango de frecuencias de 0.5 a 50 Hz a un valor de  $1.87Pa.s$ . La frecuencia de cruce donde  $G' = G''$  (punto gel) tiene un valor de 170Hz. En este punto  $G' = G'' = 384.61Pa$  y  $G^* = 543.92Pa$ . La diferencia en las frecuencias de cruce del aceite DCO-15 y DCO-60, se debe a un aumento del peso molecular como resultado de posibles reacciones de entrecruzamiento y polimerización de CO durante la deshidratación.



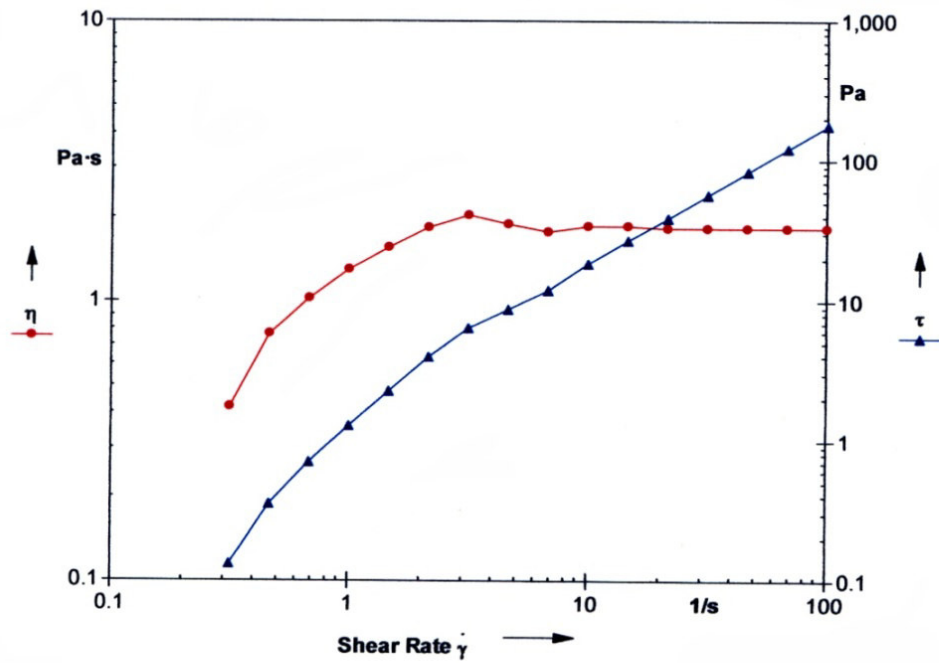
**Figura 44.** Reograma de viscosidad dinámica de DCO-60.

En la Figura 44 se observa que al aplicar una velocidad de corte constante (*Shear rate*) el aceite de ricino deshidratado presenta una viscosidad constante independiente del tiempo. El valor de la viscosidad  $\eta = 1.80 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  es mayor en comparación al aceite de ricino deshidratado (DCO-15); esto se puede explicar debido al aumento del peso molecular ocasionado por reacciones de polimerización.



**Figura 45.** Reograma tixotrópico para DCO-60.

En la Figura 45 se observa que el aceite DCO-60 se recupera rápidamente al dejar de aplicarse el esfuerzo. Comparado con el aceite DCO-15, se observa una mejor respuesta a la recuperación, este es más elástico que DCO-30.



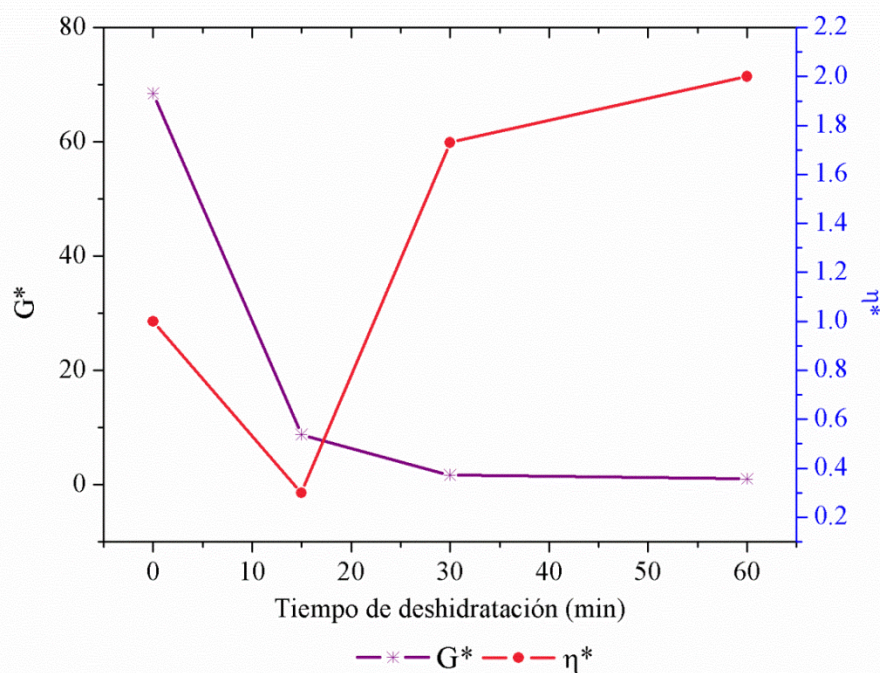
**Figura 46.** Reograma de viscoelasticidad de DCO-60.

En la Figura 46 se observa una fuerza de cedencia igual a  $\tau_y = 0.12 \text{ Pa}$ . El carácter viscoso se observa a una velocidad de corte  $\gamma \geq 3 \text{ Hz}$ , donde la relación  $\eta^* = \tau/\gamma = 2 \text{ Pa.s}$ , permanece constante. El carácter elástico se observa a una velocidad de corte  $\gamma \geq 0.3 \text{ Hz}$  donde la relación  $G^* = \tau/\gamma$  permanece constante. La región viscoelástica se observa a partir de  $\gamma \geq 20 \text{ Hz}$ . En la tabla 9, se resumen los resultados reológicos encontrados para el aceite de ricino y aceite de ricino deshidratado a diferentes tiempos de deshidratación.

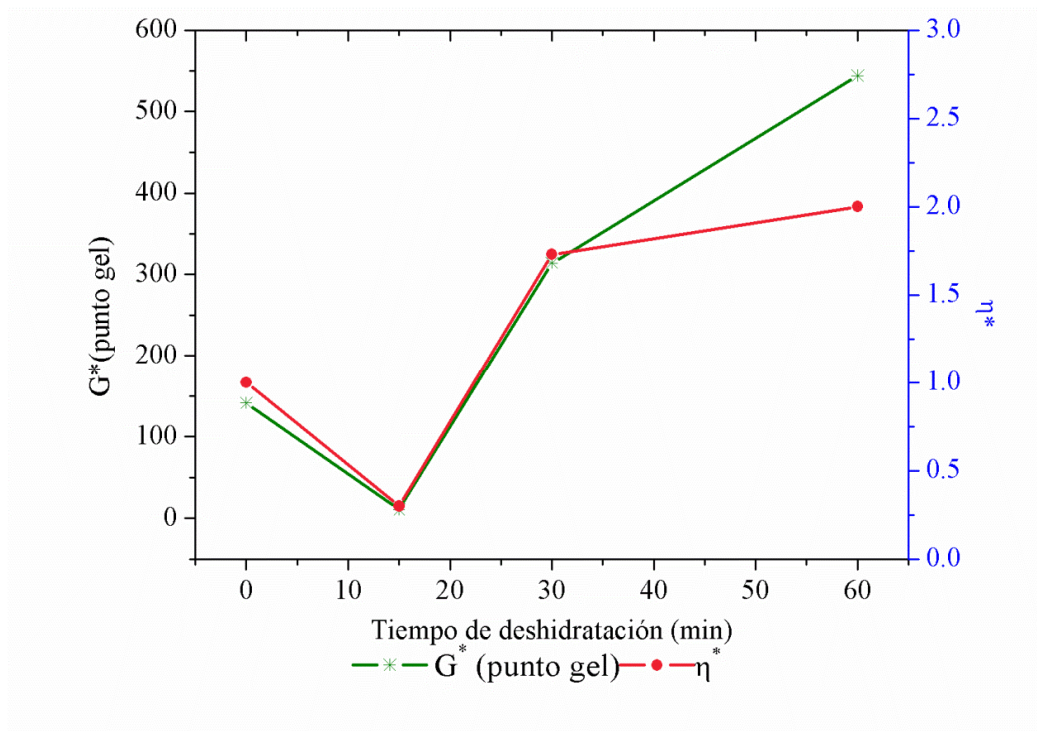
**Tabla 9.** Parámetros reológicos de CO y DCO.

Propiedad Reológica	Aceite			
	CO	DCO-15	DCO-30	DCO-60
$G'$ (Pa)	1.53	1.67	1.67	1.00
$G''$ (Pa)	10.18	3.00	15.83	18.75
$G^*$ (Pa)	68.46	8.75	1.68	1.00
$\tan\delta$	6.65	1.80	9.48	18.75
$\tau_y$ (Pa)	0.02	0.40	0.15	0.12
$\eta$ (Pa.s)	1.10	0.28	1.64	1.80
$\eta^*$ (Pa.s)	1.00	0.30	1.73	2.00
$G^*$ en el punto “gel”(Pa)	141.42	10.88	314.26	543.92

### 7.5.2. Graficas de control de parámetros reológicos



**Figura 47.** Variación de  $G^*$  y  $\eta^*$  con el tiempo de deshidratación



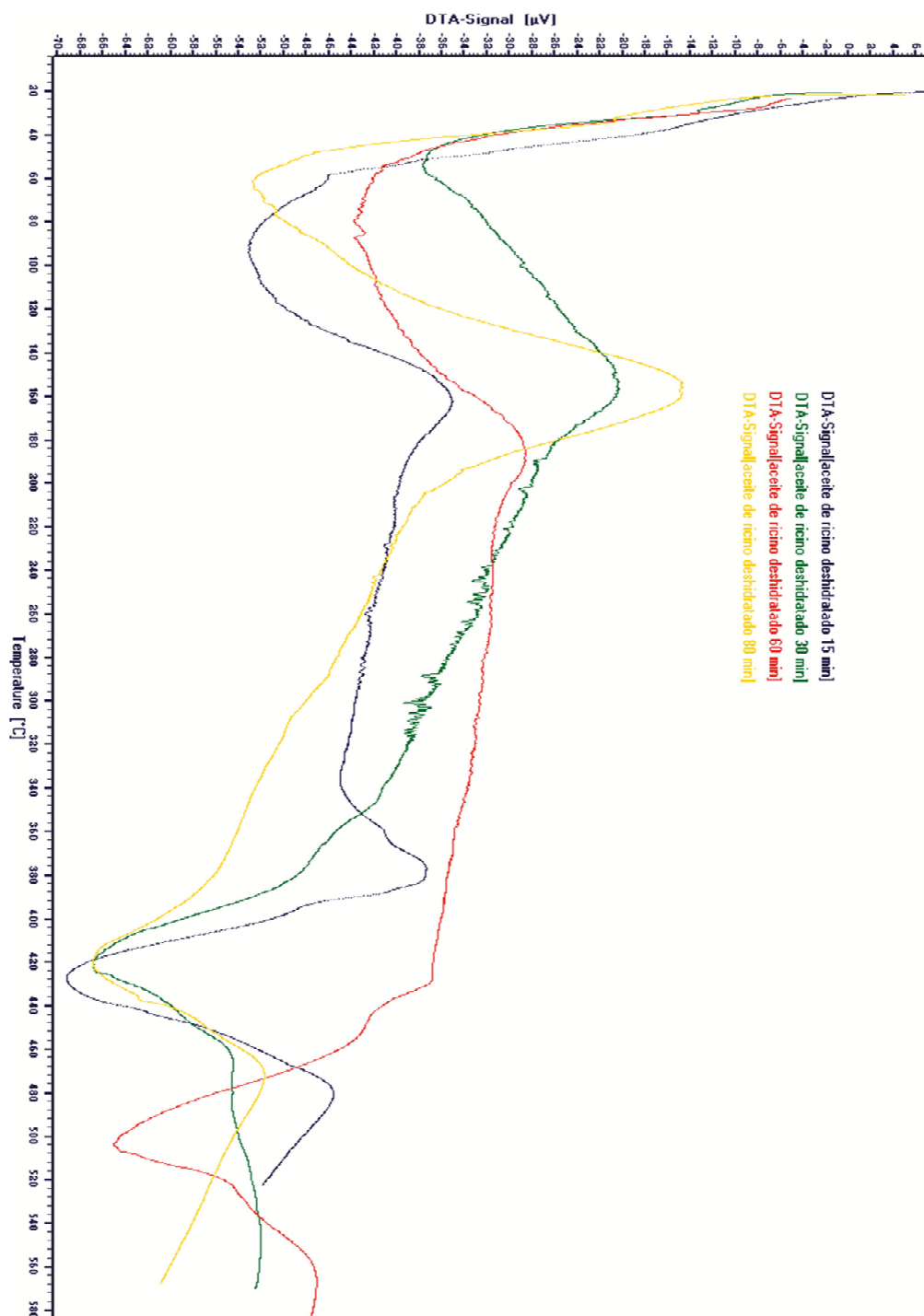
**Figura 48.** Variación de  $G^*$  (punto gel) y  $\eta^*$  con el tiempo de deshidratación

### 7.5.3. Análisis de resultados reológicos de CO y DCO

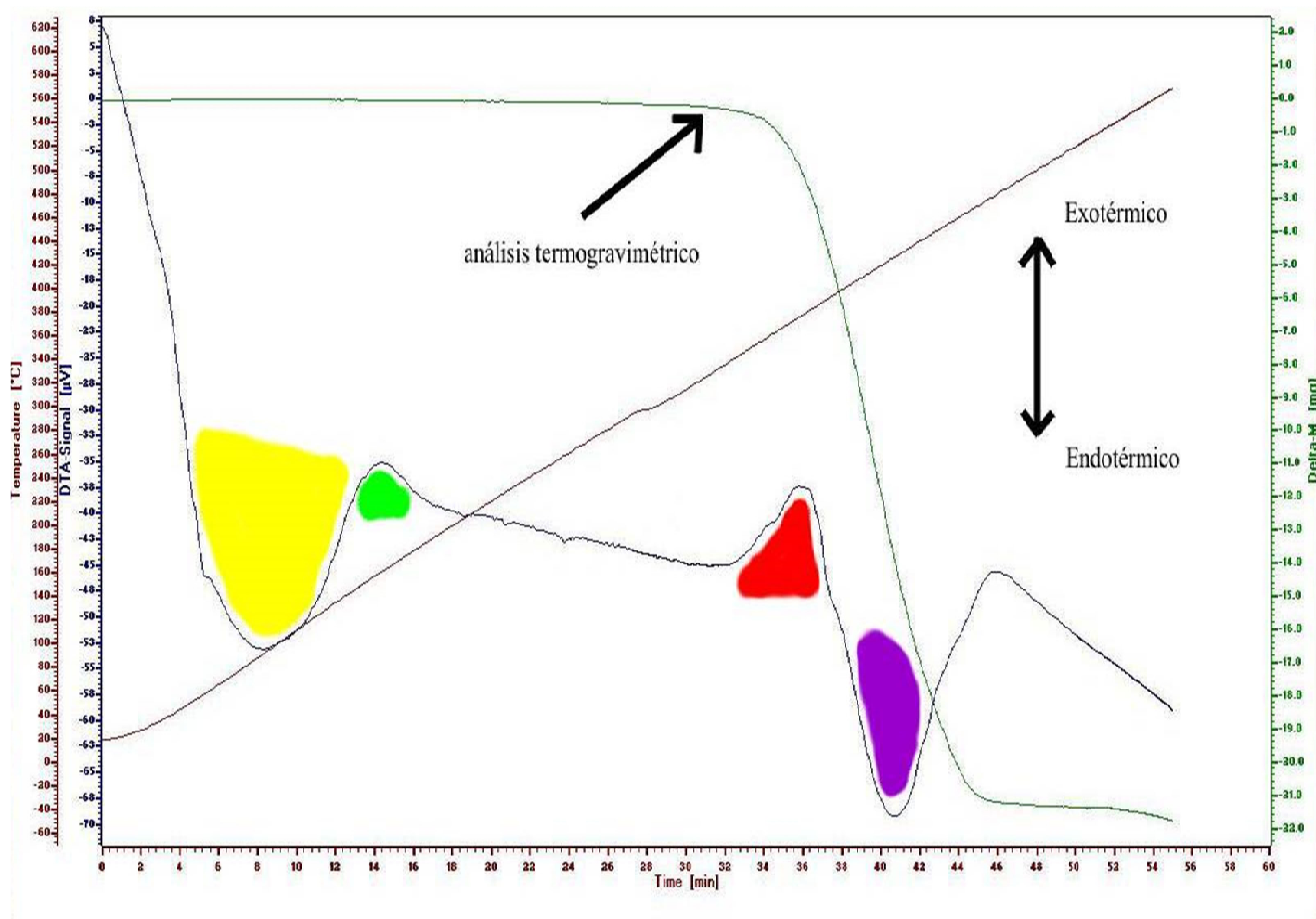
Los lubricantes de grado simple son líquidos Newtonianos en las más severas condiciones de trabajo, pero los aceites los aceites multigrados pueden ser clasificados reológicamente como líquidos no-Newtonianos ligeramente elásticos (49, 50). Del análisis reológico de barrido de amplitud a CSD se ha observado esta tendencia. Se observó también que la viscosidad aumenta con el tiempo de deshidratación. El aumento de la viscosidad se explica por un aumento del peso molecular. Esto se puede observar de los resultados de módulo complejo  $G^*$  en el punto “gel” (que es proporcional al peso molecular promedio  $M_w$ ) (Tabla 9) aumenta con el tiempo de deshidratación.



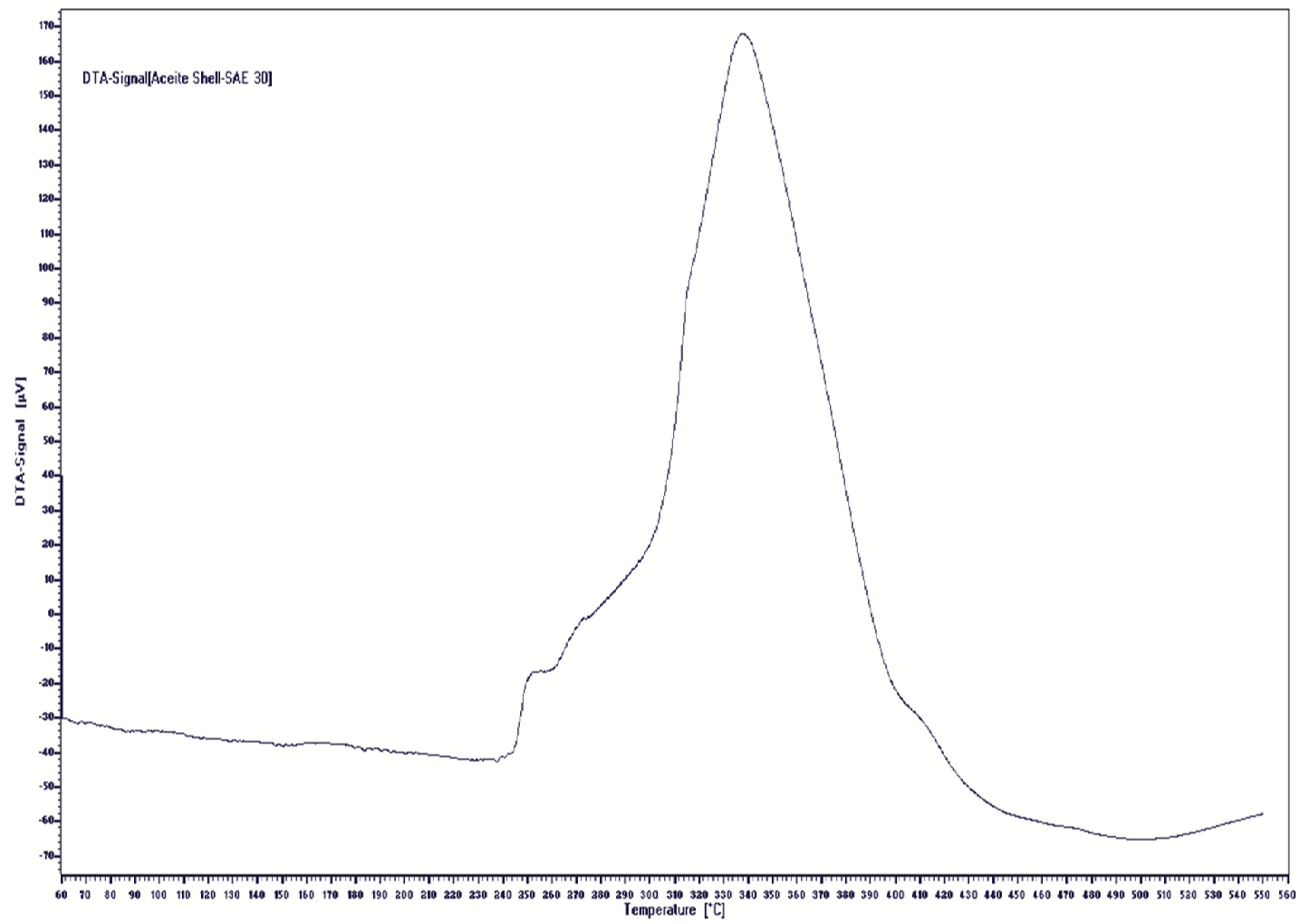
## 7.6. Análisis térmico diferencial de DCO



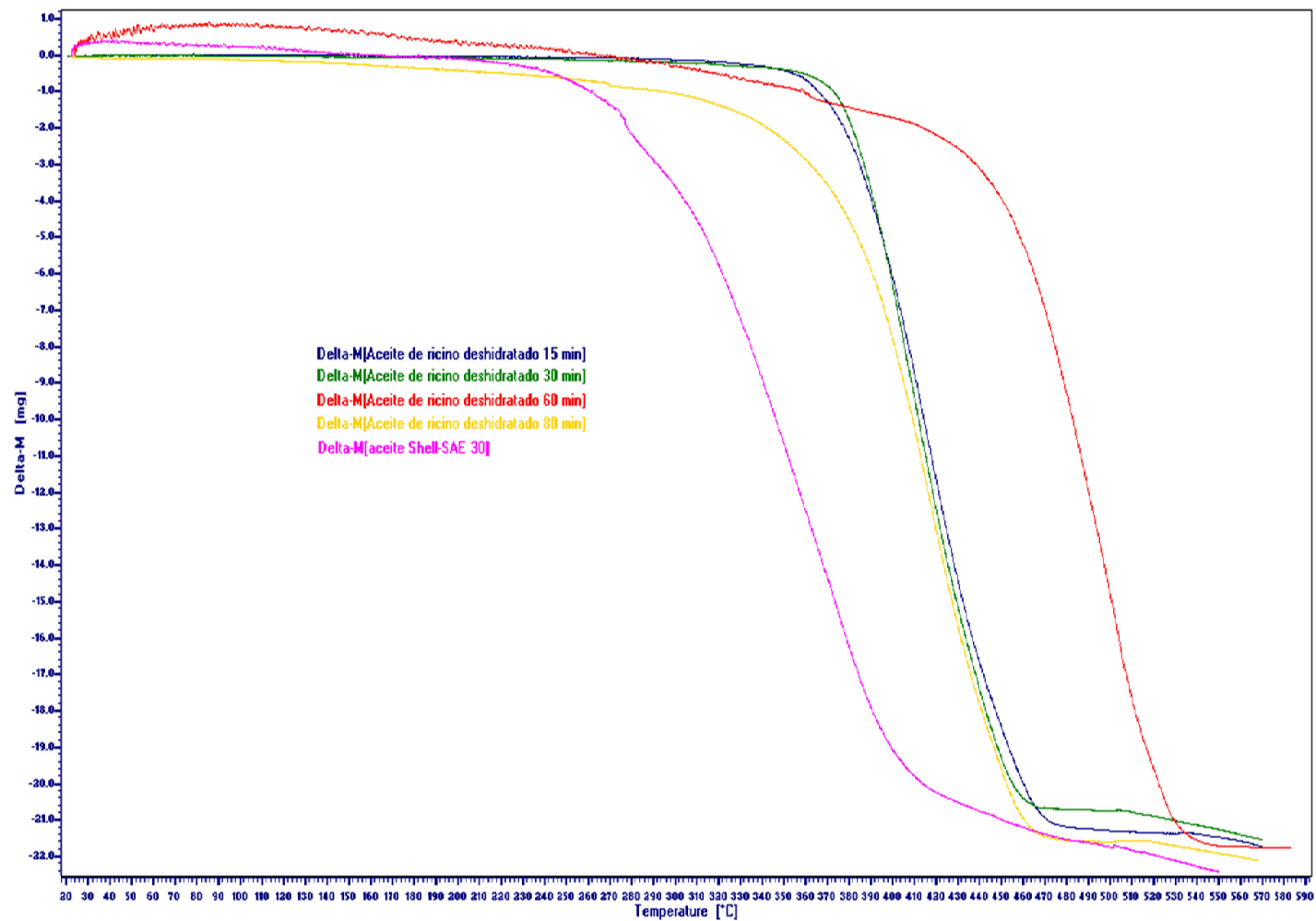
**Figura 49.** Análisis térmico diferencial de DCO-15, 30, 60, 80 min



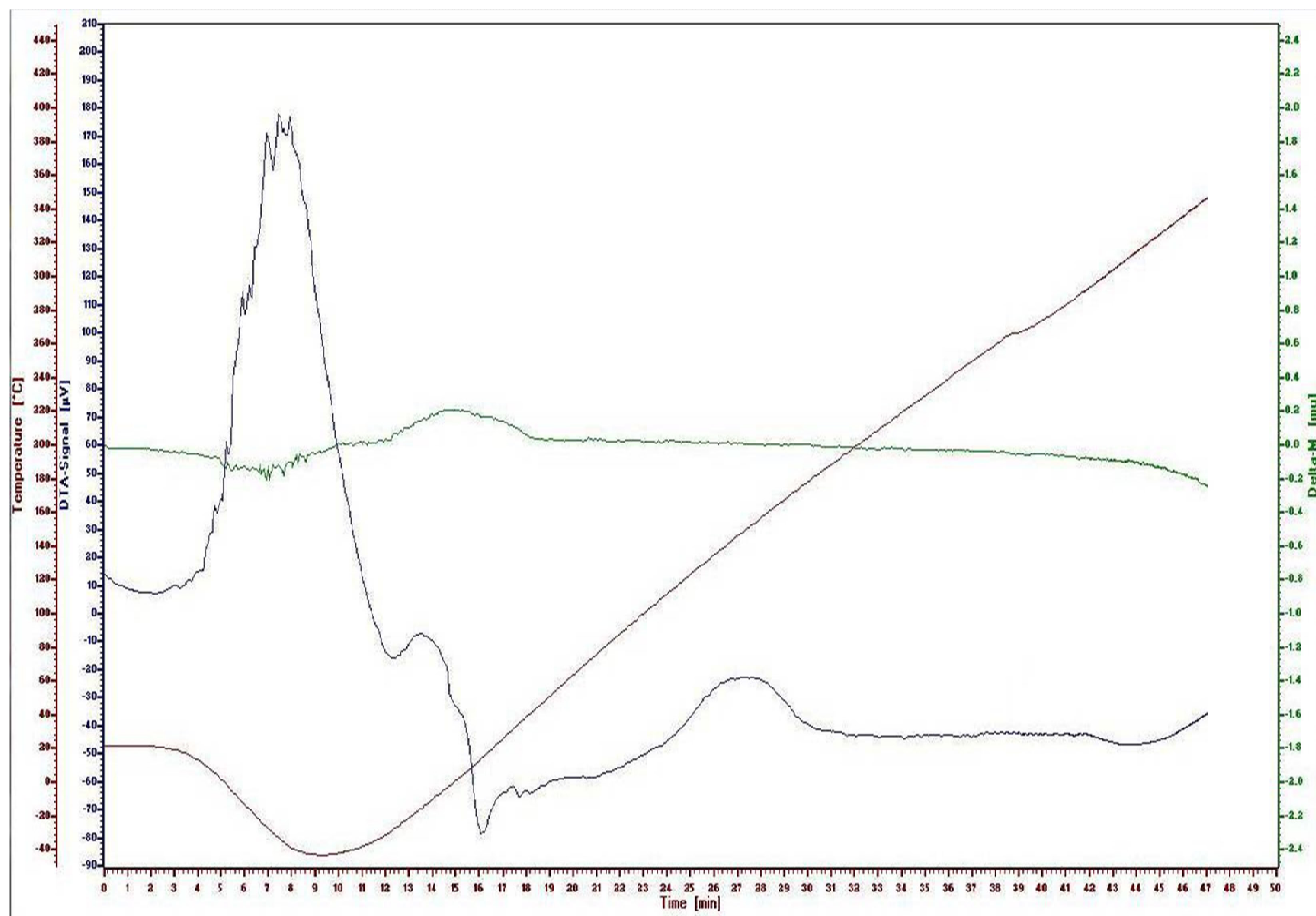
**Figura 50.** Termograma de DCO-15, se observan las curvas de TGA y DTA



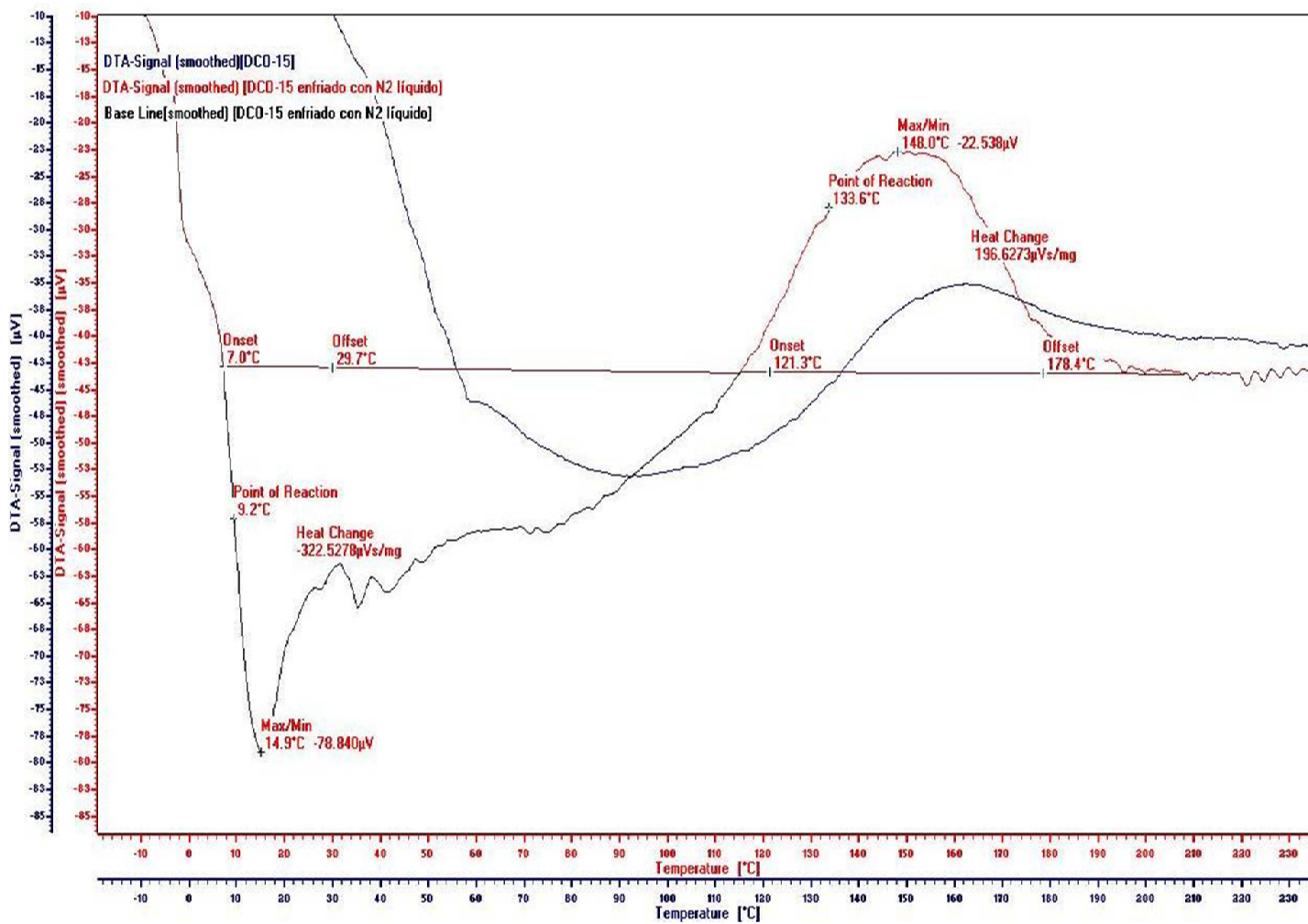
**Figura 51.** Termograma del aceite de referencia Shell SAE 30, Curva DTA



**Figura 52.** Termogramas TGA superpuestos de DCO y aceite Shell SAE 30



**Figura 53.** Termograma de DCO-15 sometido a enfriamiento con N<sub>2</sub> (líquido)



**Figura 54.** Termograma de DCO-15 con y sin enfriamiento con N<sub>2</sub> (líquido)

**Tabla 10.** Procesos de cambio de fase de DCO y Aceite Shell SAE 30 por DTA

Proceso	Cambio de entalpía ( $\mu\text{Vs/mg}$ )	Máx. /Min. °C
DCO-15		
Endotérmico 1	-----*	93,9
Exotérmico 1	-----*	162,2
Endotérmico 2	-258,04	427,4
Exotérmico 2	79,26	377,0
DCO-30		
Endotérmico 1	-----*	54,1
Exotérmico 1	-----*	156,6
Endotérmico 2	-896,03	421,9
DCO-60		
Endotérmico 1	-----*	68,0
Exotérmico 1	-----*	160,2
Endotérmico 2	-426,21	431,7
DCO-80		
Endotérmico 1	-----*	61,0
Exotérmico 1	-----*	155,7
Endotérmico 2	-318,93	419,5
DCO-15., tratamiento con N <sub>2</sub> líquido		
Endotérmico 1	-----*	14,9
Exotérmico 1	-----*	148
Aceite Shell SAE 30		
Exotérmico 1	3909,49	337,2

\*Entalpías no determinadas por superposición de picos.

**Tabla 11.** Resultados del análisis TG de DCO y aceite Shell SAE 30

Código de muestra	masa inicial (mg)	masa final (mg)	% en peso de pérdida	% de residuo carbonaceo	T <sub>eb</sub> , °C
DCO-15	21.3	21	99	1	340
DCO-30	21.6	20	93	7	360
DCO-60	24	21.5	90	10	372
DCO-80	21.4	21	98	2	320
Shell SAE 30	25	20	80	20	340

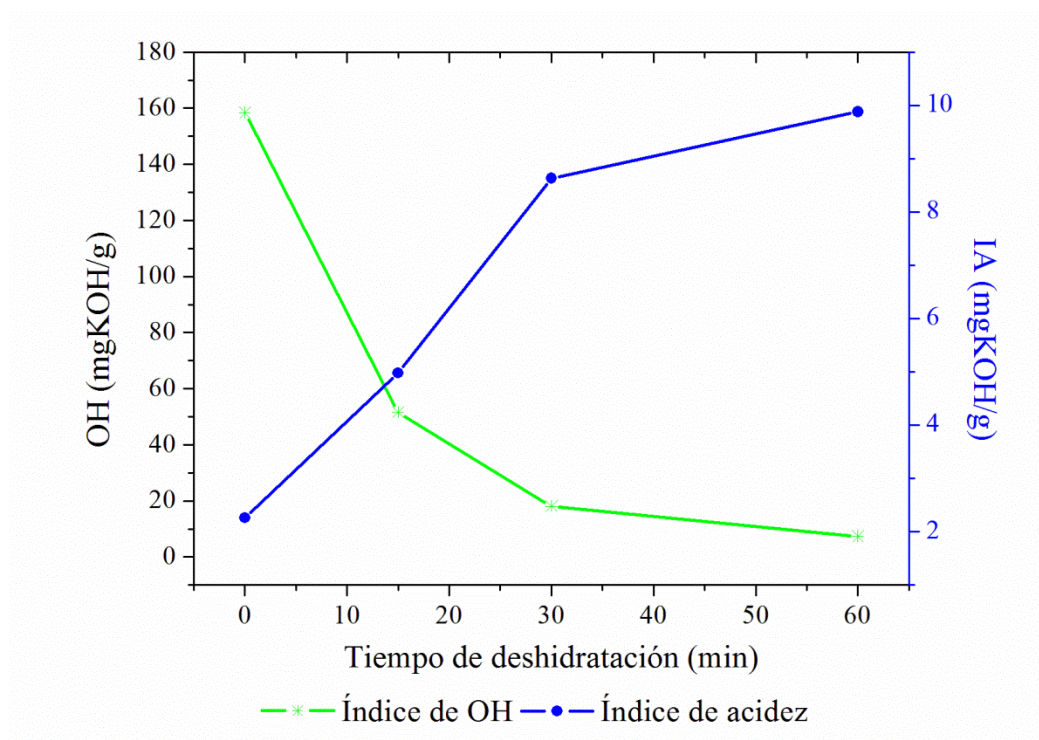
### 7.6.1. Análisis de resultados de DTA de DCO

En el análisis de DTA para el aceite de ricino deshidratado a 15 min., se observa (**Figura 50**, sombreado en amarillo) la presencia de un proceso endotérmico que puede haberse producido como resultado de un desorden conformacional o por ruptura de la forma dímera de los ácidos grasos libres estabilizados por enlaces puente de hidrógeno que posiblemente estaría operando en la formación de cristales moleculares (**51**). La otra fase exotérmica contigua a la fase endotérmica (**Figura 50**, sombreado de verde) podría ser una fase polimórfica del triglicérido o de los ácidos grasos libres (**52**). Esta fase es más notable para el aceite deshidratado a 80 min. También se observa que a mayor tiempo de deshidratación se amplía el rango de estabilidad térmica (**Figura 49**). El aceite DCO-15 se sometió un proceso de enfriamiento con nitrógeno líquido (punto de ebullición -195.8°C) (**Figura 53 y 54**). Luego, el calentamiento produjo la fusión y la transición entre las fases, donde se observó un proceso exotérmico de la fase polimórfica de mayor intensidad que del aceite DCO-15 sin enfriar. Este resultado podría sugerir una mejora en las propiedades del aceite DCO-15 luego de ser sometido a N<sub>2</sub> líquido. Durante la descomposición o evaporación el porcentaje de masa residual permanece constante como se observa de la **Figura 52**, los datos térmicos fueron resumidos en la tabla 11. En la tabla 10 se dan las entalpías de cambio de fase así como sus máximos y mínimos para los procesos endotérmico y exotérmico respectivamente. Los valores de entalpías del proceso endotérmico y exotérmico durante la primera etapa de calentamiento entre la fase endotérmica y fase exotérmica polimórfica (**Figuras 49 y 50**) no se calcularon debido a la superposición de los estados de transición. En la **Figura 50** para el aceite DCO-15 se observan estas fases

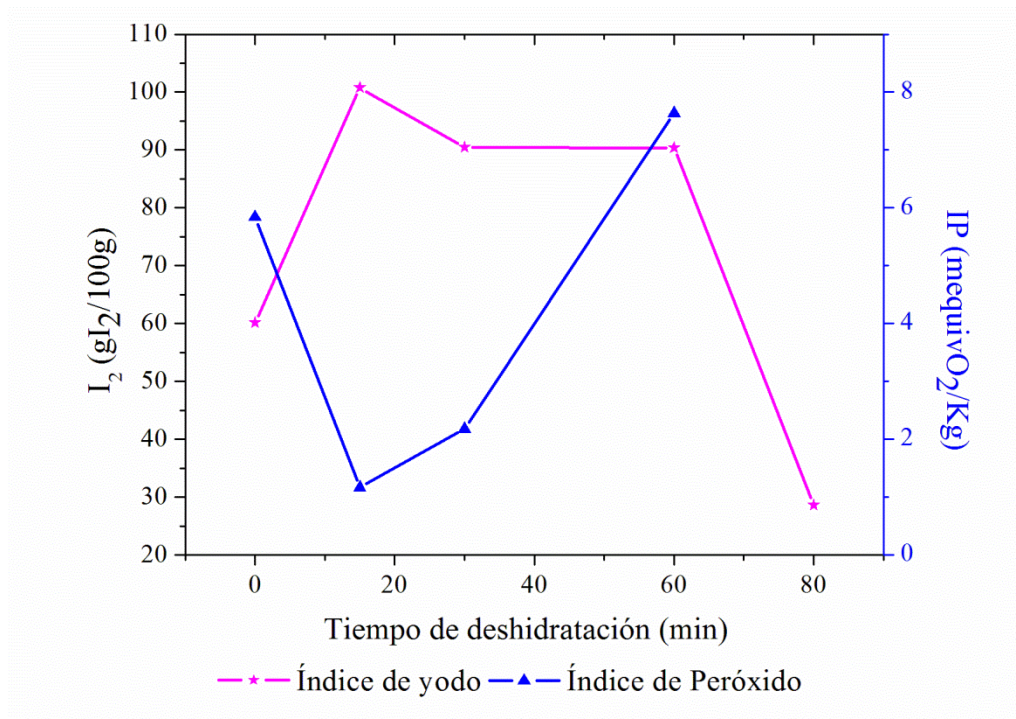


superpuestas sombreadas de color amarillo y verde (fases polimórficas) una segunda fase exotérmica (sombreado de rojo) que cae justo cerca de la fase de evaporación o descomposición (sombreado de morado). En la **Figura 49** se observa para el aceite DCO-60 (440°C) una mayor estabilidad térmica comparada con los aceites DCO-15 y DCO-30 los cuales se descomponen a menor temperatura. Al hacer la comparación con el aceite lubricante Shell SAE 30, se observa una menor estabilidad térmica que del aceite DCO-60. La estabilidad térmica se debería principalmente a los CLA que se forman durante la deshidratación del aceite de ricino y a la probable isomerización térmica, ya que estos son más estables al poseer dobles enlaces conjugados que los NCLA. En la tabla 18 se observa que el contenido de CLA para DCO-15 y DCO-30 es similar mientras que en DCO-60 es menor. Estos resultados corroboran la hipótesis sobre la isomerización térmica de los ácidos CLA.

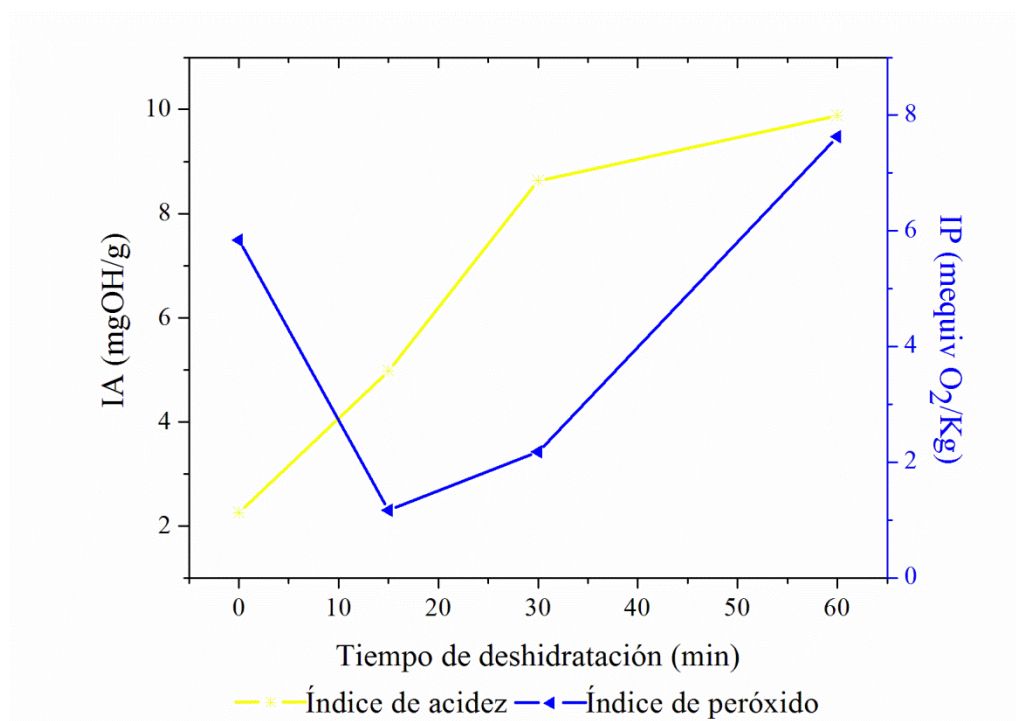
### 7.7. Determinación de los Índices de calidad de CO y DCO



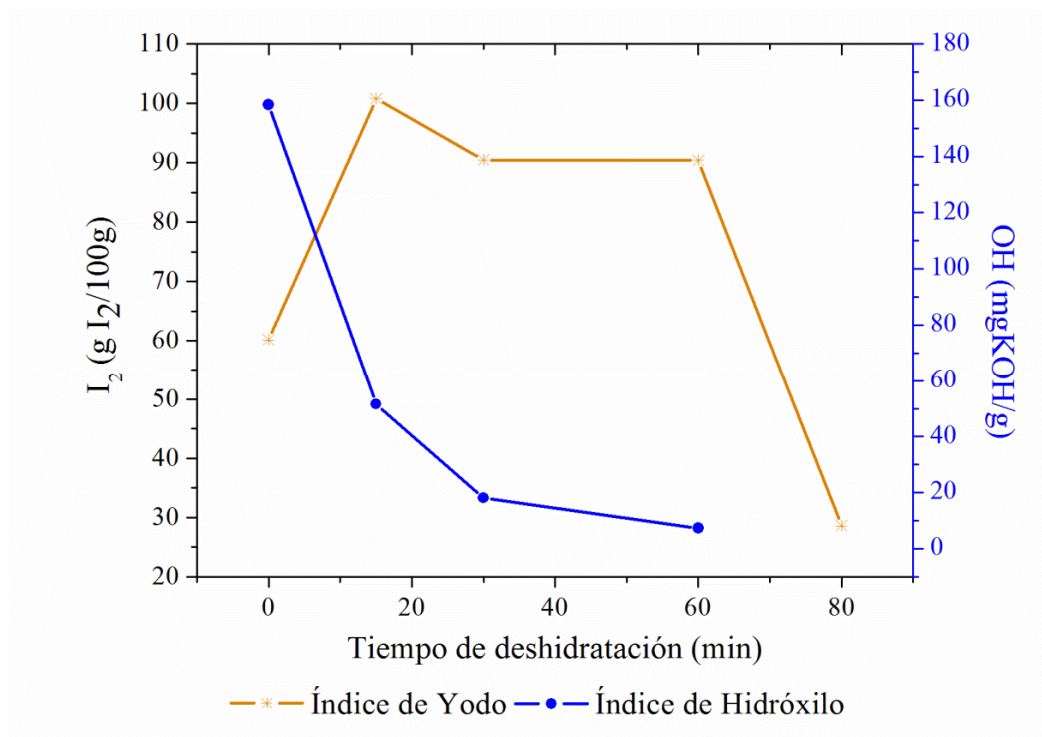
**Figura 55.** Variación del IA e OH con el tiempo de deshidratación



**Figura 56.** Variación del I<sub>2</sub> e IP con el tiempo de deshidratación



**Figura 57.** Variación del IA e IP con el tiempo de deshidratación



**Figura 58.** Variación del I<sub>2</sub> e OH con el tiempo de deshidratación

**Tabla 12.** Índices de CO y DCO

Muestra	I <sub>2</sub> (gI <sub>2</sub> /100g)	OH (mgKOH/g)	IA (mgKOH/g)	IP (mequivO <sub>2</sub> /Kg)
CO	60.15	158.42	2.26	5.84
DCO-15	100.78	51.59	4.98	1.17
DCO-30	90.45	18.13	8.63	2.18
DCO-60	90.38	7.38	9.88	7.63
DCO-80	28.62	-----	-----	-----

### 7.7.1. Análisis de resultados de índices de CO y DCO

Al evaluar los índices de calidad de CO y DCO, se ha observado que para el aceite DCO-15, se produce un aumento en el I<sub>2</sub>, comparado con CO, ya que esta da lugar a la formación de ácidos grasos con DEC y DENC. El índice de I<sub>2</sub> se mantiene casi constante a 30 y 60 min. Luego a 80 min, el índice de I<sub>2</sub> cae drásticamente. Por otro lado, el índice de acidez aumenta conforme aumenta el tiempo de deshidratación, se explica por la hidrólisis ácida del aceite que libera ácidos grasos. La presencia de ácidos grasos libres influye en la disminución del índice de I<sub>2</sub> ya que los ácidos grasos libres podrían reaccionar con los dobles enlaces por

esterificación formando estólidos. También se ha observa la disminución del índice de hidroxilo, esto es evidente ya que a mayor tiempo de deshidratación se espera un menor número de grupos OH en CO. El IP disminuye a 15min, por la deshidratación inicial a altas temperaturas. A mayor tiempo de deshidratación aumenta debido a la oxidación de los DEC y DENC.

## 7.8. Caracterización de FAMES de CO y DCO por GC-MS

**Tabla 13.** Composición de AG de CO

ítem	Ácido graso	Tiempo de retención (min.)	% de Área relativa
1	10-Undecenoico (11:1)	2,148	2,13
2	Palmítico (16:0)	4,707	1,14
3	Esteárico (18:0)	7,478	1,02
4	Elaídico (18:1)	7,663	2,99
5	Oleico (18:1)	7,773	0,74
6	Linoléico (18:2)	8,381	4,97
7	9-Cis, 11-Trans-Octadecadienoico (18:2)	10,112	1,39
8	9-Trans, 12-Trans-Octadecadienoico (18:2)	10,653	0,26
9	Ricínoléoico	20,026	85,35

**Tabla 14.** Composición de AG de DCO-15

ítem	Ácido graso	Tiempo de retención (min.)	% de Área relativa
1	Palmítico (16:0)	4,721	1,19
2	Esteárico (18:0)	7,506	1,06
3	Elaídico (18:1)	7,691	3,24
4	Oleico (18:1)	7,807	0,97
5	Trans-9,12-Octadecadienoico (18:2)	8,272	0,56
6	Linoléico (18:2)	8,512	53,49
7	9-Cis, 11-Trans-Octadecadienoico (18:2)	10,174	22,14
8	10-Trans, 12-Cis-Octadecadienoico (18:2)	10,701	4,79
9	10-Trans-12-Cis-Octadecadienoico (18:2)	11,317	12,57

**Tabla 15.** Composición de AG de DCO-30.

ítem	Ácido graso	Tiempo de retención (min.)	% de Área relativa
1	Palmítico (16:0)	4,728	1,88
2	Esteárico (18:0)	7,506	1,47
3	Elaídico (18:1)	7,697	4,48
4	Oleico (18:1)	7,814	1,35
5	Trans-9,12-Octadecadienoico (18:2)	8,279	0,85
6	Linoléico (18:2)	8,518	49,19
7	Trans-9,12-Octadecadienoico (18:2)	8,635	4,11
8	9-Cis, 11-Trans-Octadecadienoico (18:2)	10,181	18,41
9	9-Cis, 11-Trans-Octadecadienoico (18:2)	10,708	3,64
10	9-Cis, 11-Trans-Octadecadienoico (18:2)	11,317	14,62

**Tabla 16.** Composición de AG de DCO-60

ítem	Ácido graso	Tiempo de retención (min.)	% de Área relativa
1	Palmítico (16:0)	4,728	3,37
2	Sebácico (decanodioco)	5,125	2,85
3	Esteárico (18:0)	7,506	2,63
4	Elaídico (18:1)	7,704	13,54
5	Linoléico (18:2)	8,505	46,34
6	Trans-9,12-Octadecadienoico (18:2)	8,635	6,49
7	9-Cis, 11-Trans-Octadecadienoico (18:2)	10,174	11,36
8	9-Cis, 11-Trans-Octadecadienoico (18:2)	11,317	13,44

**Tabla 17.** Resumen de Composición relativa de AG (%) de CO y DCO

ítem	t <sub>R</sub> (min)	Ácido graso	CO	DCO-15	DCO-30	DCO-60
1	2,148	11:1	2,13	-----	-----	-----
2	4,721	16:0	1,14	1,19	1,88	3,37
3	5,125	Sebácico	-----	-----	-----	2,85
4	7,506	18:0	1,02	1,06	1,47	2,63
5	7,704	18:1 (t <sub>9</sub> )	2,99	3,24	4,48	13,54
6	7,773	18:1(C <sub>9</sub> )	0,74	0,97	1,35	-----
7	10,653	t <sub>9</sub> ,t <sub>12</sub> -18:2	0,26	0,56	0,85	-----
8	8,381	C <sub>9</sub> ,C <sub>12</sub> -18:2	4,97	53,49	49,19	46,34
9	10,112	C <sub>9</sub> ,t <sub>11</sub> -18:2	1,39	22,14	18,41	11,36
10	10,701	t <sub>10</sub> ,C <sub>12</sub> -18:2	-----	4,79	3,64	-----
11	11,317	C <sub>9</sub> ,t <sub>11</sub> -18:2	-----	12,57	14,62	13,44
12	20,026	Ricínoléico	85,35	-----	-----	-----

**Tabla 18.** Composición relativa de AG, CLA y NCLA (%) de CO y DCO

ítem	Ácido graso	CO	DCO-15	DCO-30	DCO-60
1	11:1	2.13	-----	-----	-----
2	16:0	1.14	1.19	1.88	3.37
3	Sebácico	-----	-----	-----	2.85
4	18:0	1.02	1.06	1.47	2.63
5	18:1 (t <sub>9</sub> )	2.99	3.24	4.48	13.54
6	18:1(C <sub>9</sub> )	0.74	0.97	1.35	-----
7	18:2 NCLA	5.23	54.05	54.15	52.83
8	18:2 CLA	1.39	39.5	36.67	24.8
9	ricínoléico	85.35	-----	-----	-----

### 7.8.1. Análisis de resultados de composición de AG de CO y DCO

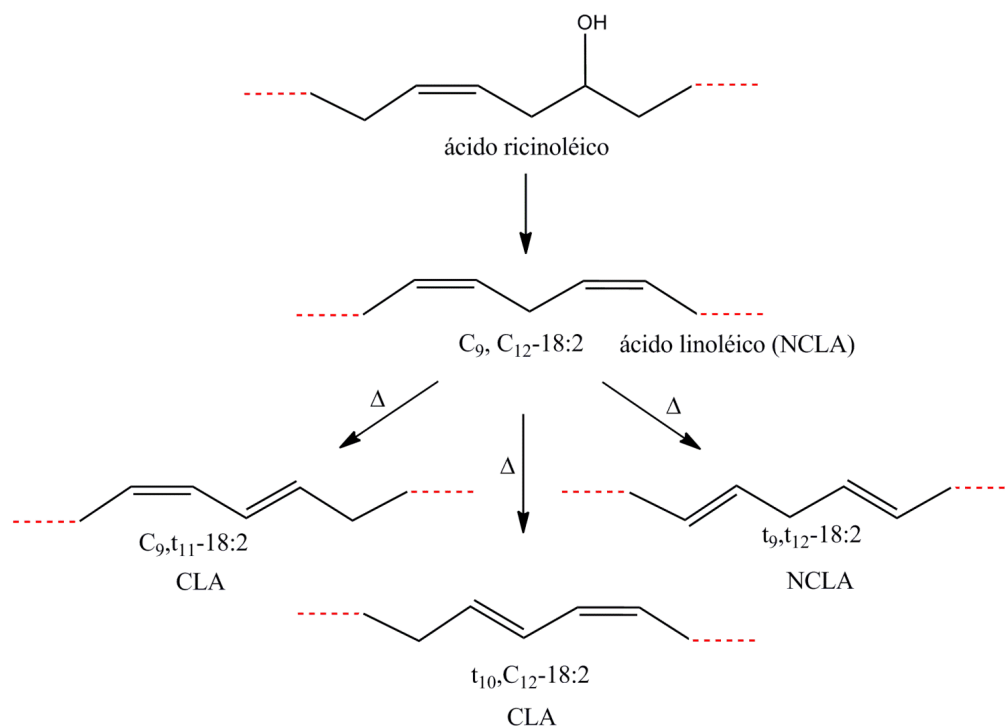
En las tablas 19 y 20, se dan los espectros de masas de CO y DCO-60. Para CO (tabla 13) se identificó el ácido ricínoléico, principal ácido graso que tiene una abundancia del 85%. Para CO y DCO, se observa la presencia del ácido elaídico, isómero *trans* del ácido oleico. Este ácido aumenta su composición con el tiempo de deshidratación. También, la composición del ácido oleico aumenta, pero a 60 min desaparece, debido a una posible isomerización o descomposición por pirólisis. Para los aceites DCO-15, DCO-30 y DCO-60, su principal componente es el ácido Linoléico con tiempo de retención de 8,5 min. Este ácido graso fue identificado utilizando un estándar de éster metílico de ácido Linoléico. Los otros ácidos



grasos son los CLA: C<sub>9</sub>, t<sub>11</sub>-18:2; t<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>-18:2 y el C<sub>9</sub>, t<sub>11</sub>-18:2. Por otro lado se observa la formación del ácido Sebácico para el aceite DCO-60, que podría contribuir al aumento de la viscosidad del aceite debido a posibles reacciones de esterificación con formación de estóridos o entrecruzamiento. El ácido elaídico también contribuiría al aumento de la viscosidad ya que este ácido se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente. Una hipótesis para la formación del ácido Sebácico es la descomposición del ácido Ricinoléico por pirólisis y oxidación ya que el grupo hidroxilo es un punto de ruptura para este tipo de reacciones (27). También se ha observado que el rendimiento de la reacción de transesterificación de DCO disminuye con tiempo de deshidratación (tabla 7). Este resultado se puede explicar por la descomposición del aceite de ricino por pirólisis ya que se ha observado la formación de componentes volátiles condensados en el sistema de reflujo (foto 16). En la figura 59 se observa las posibles reacciones de isomerización térmica del principal producto de la deshidratación de CO que es el ácido Linoléico.



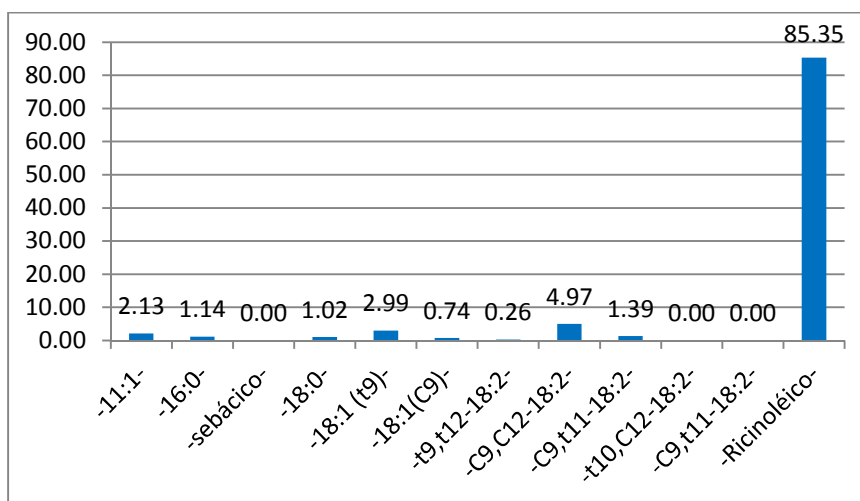
**Foto 16.** Volátiles condensados durante la deshidratación de CO



**Figura 59.** DCO e isomerización térmica del ácido Linoléico.

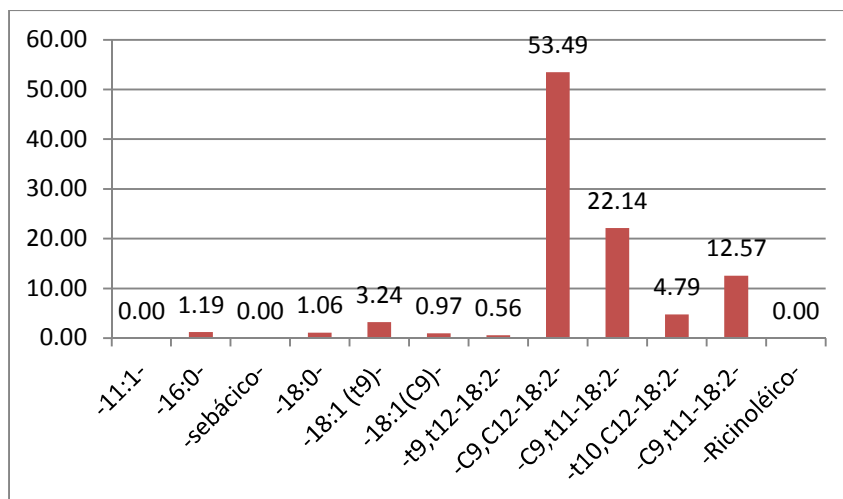
### 7.9. Diagramas de barras de composición de AG de CO y DCO

En los siguientes diagramas de barras se indican los resultados de la caracterización del aceite de ricino y DCO.

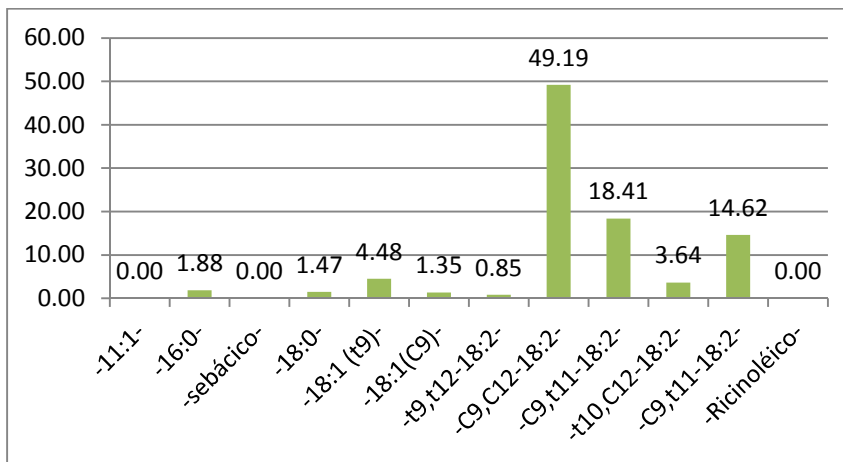


**Figura 60.** Diagrama de barras de la composición de ácidos grasos de CO

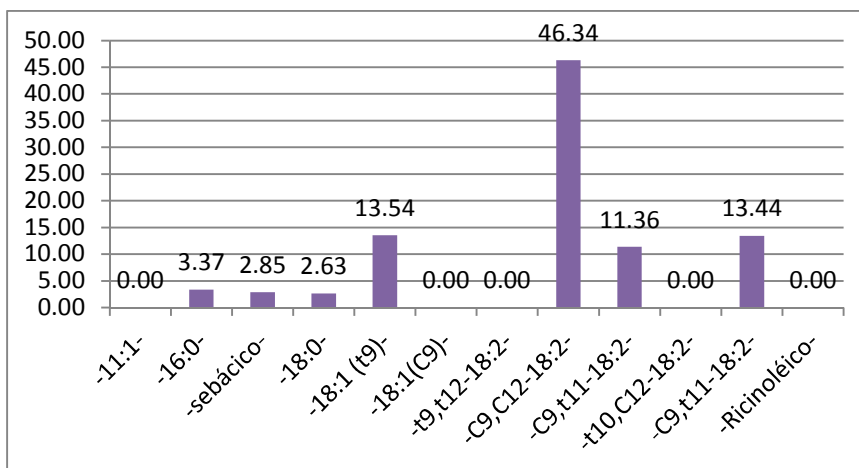




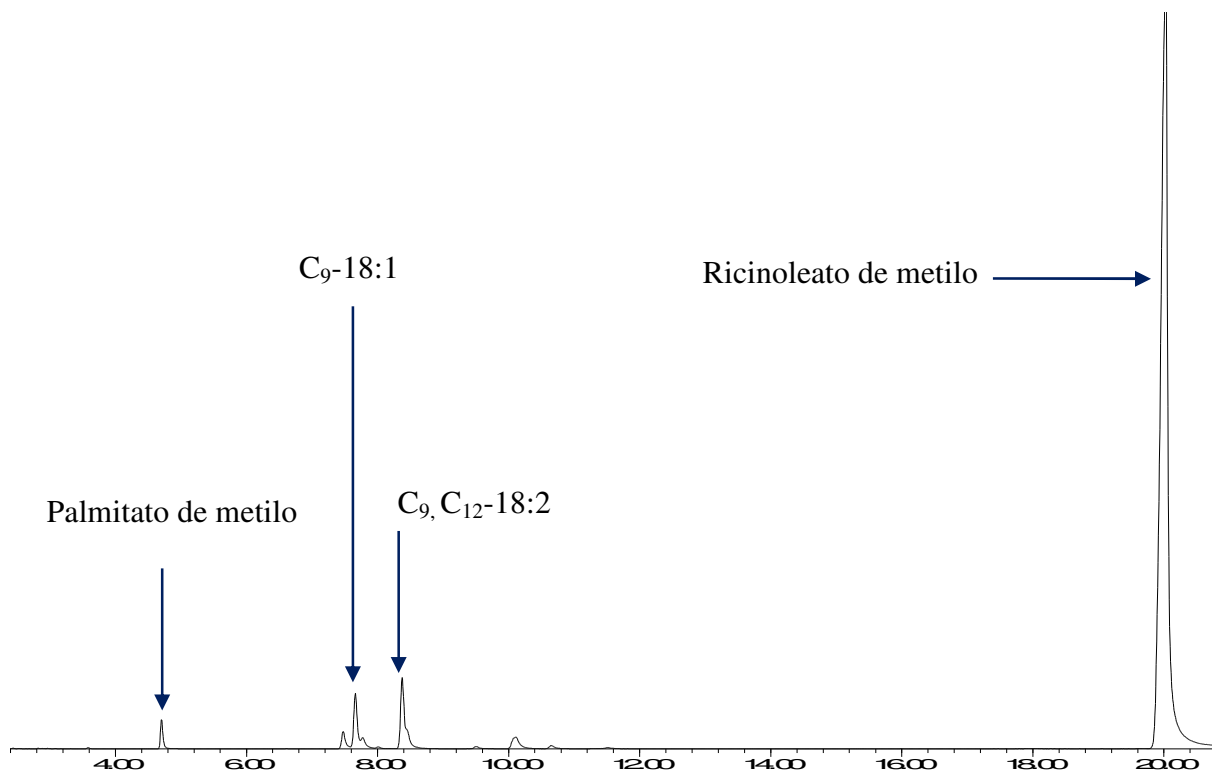
**Figura 61.** Diagrama de barras de la composición de ácidos grasos de DCO-15.



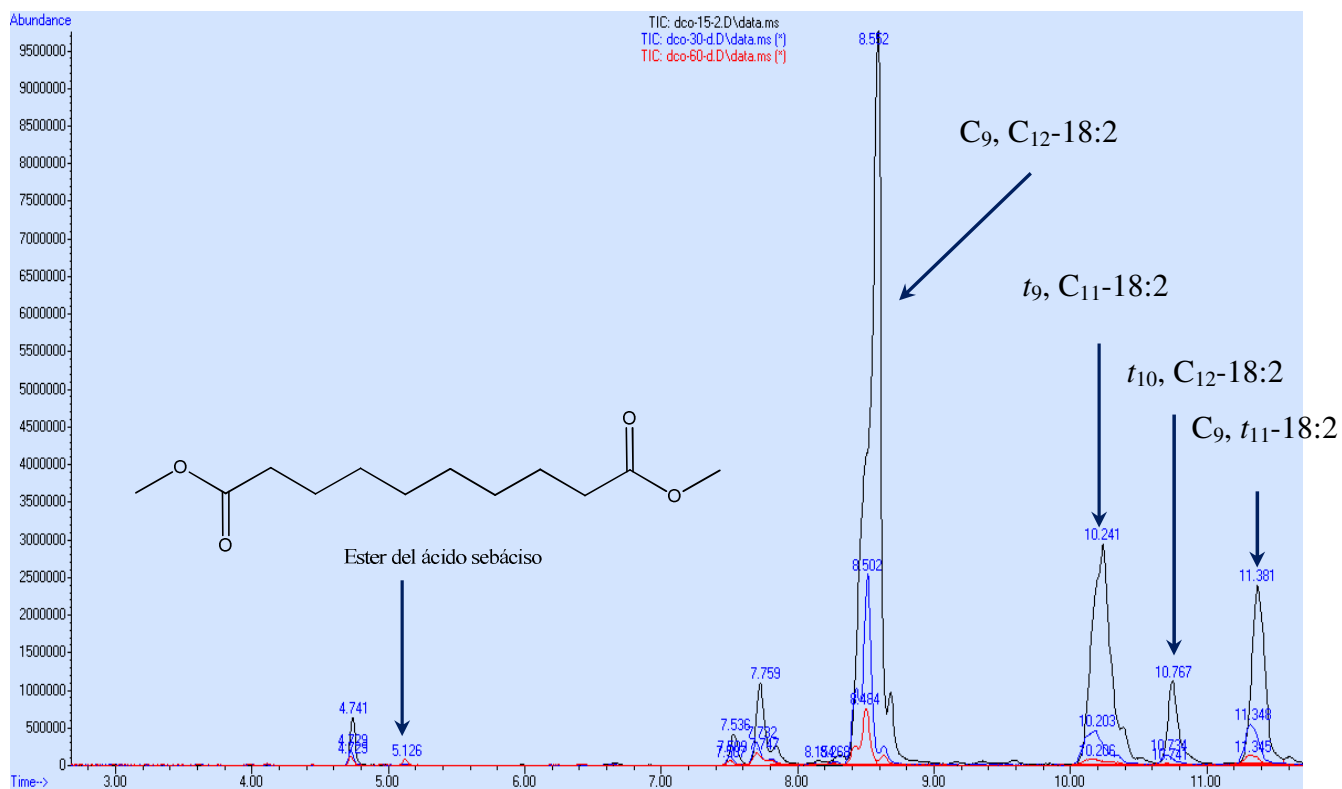
**Figura 62.** Diagrama de barras de la composición de ácidos grasos de DCO-30.



**Figura 63.** Diagrama de barras de la composición de ácidos grasos de DCO-60.

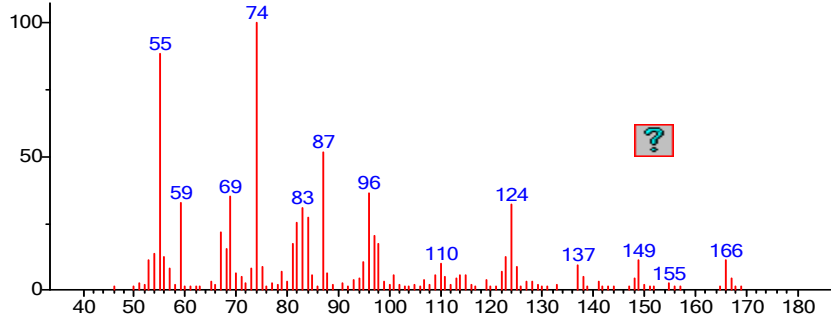
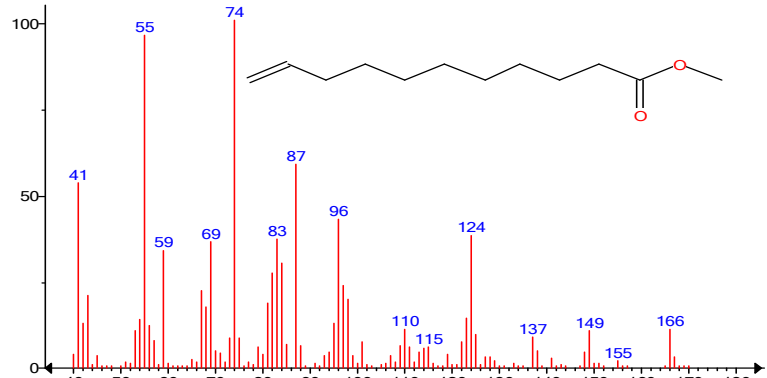
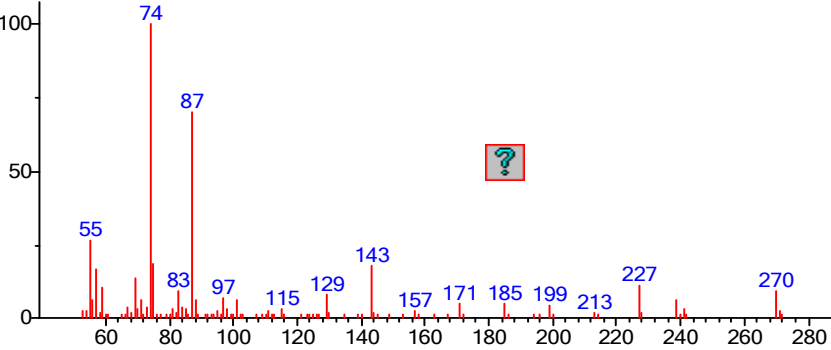
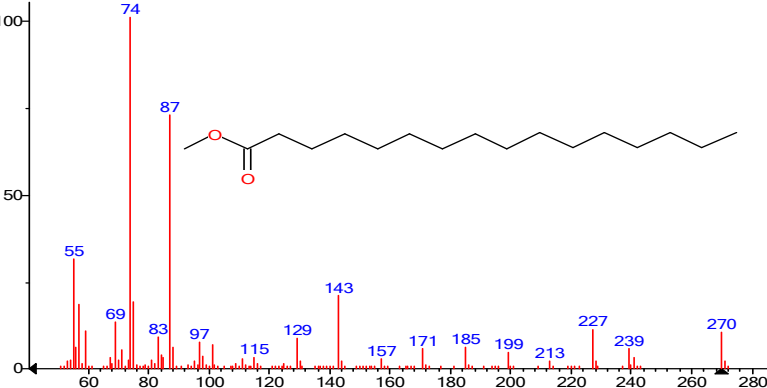


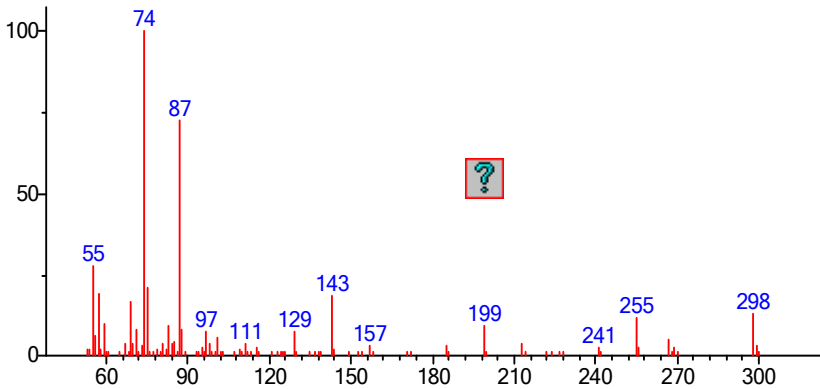
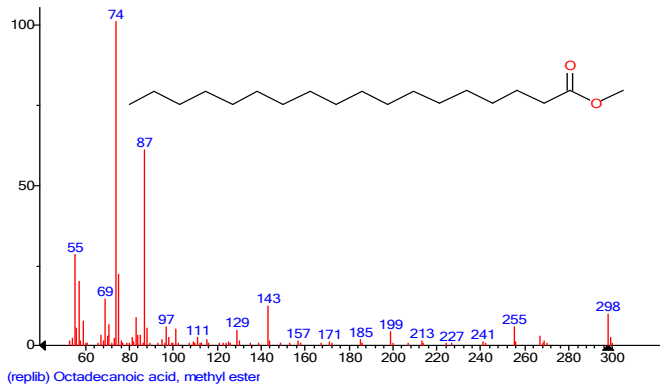
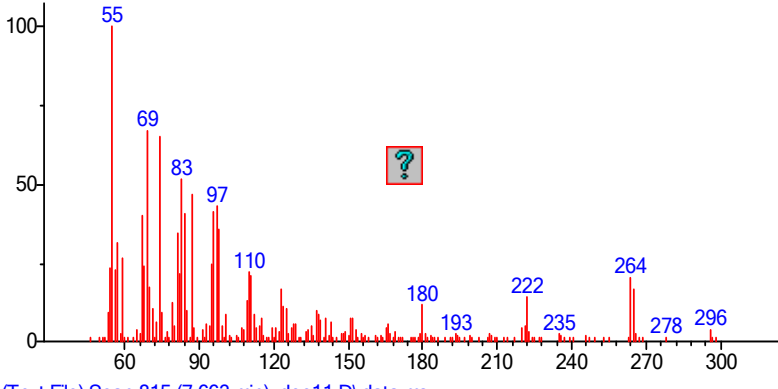
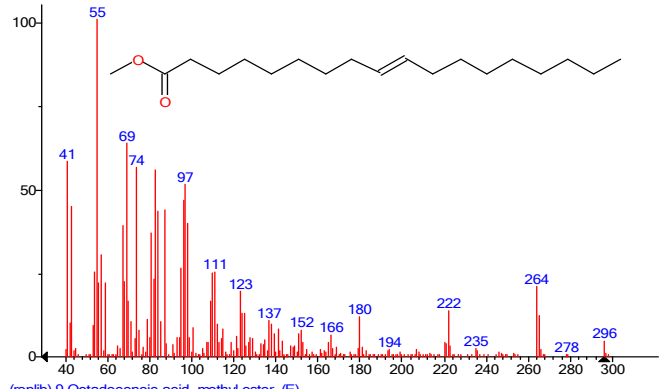
**Figura 64.** Cromatogramas GC de FAMES del aceite de ricino

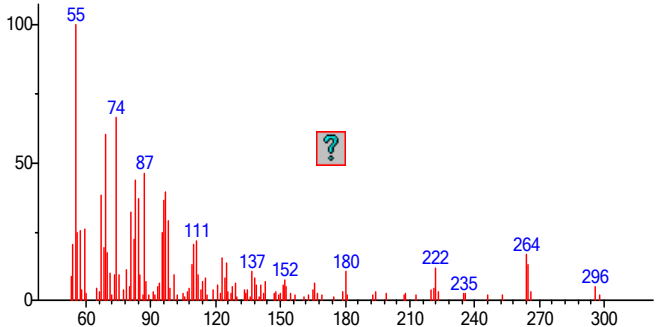
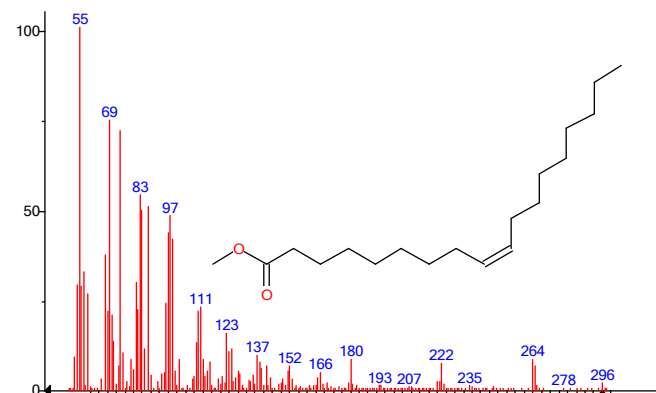
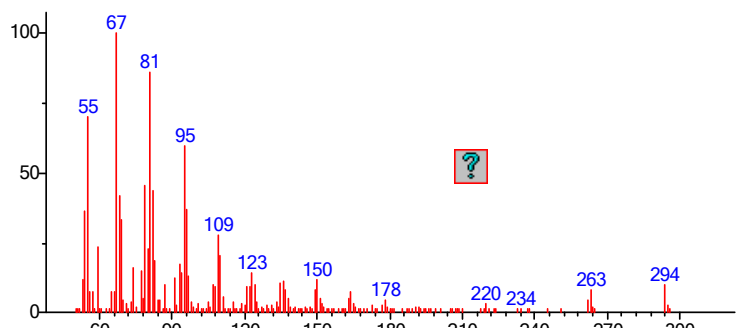
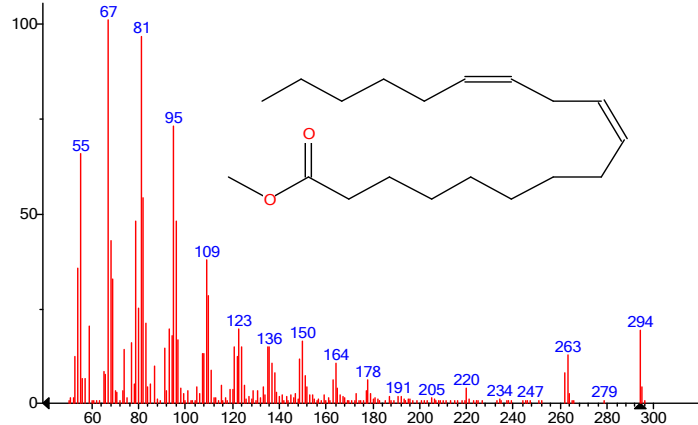


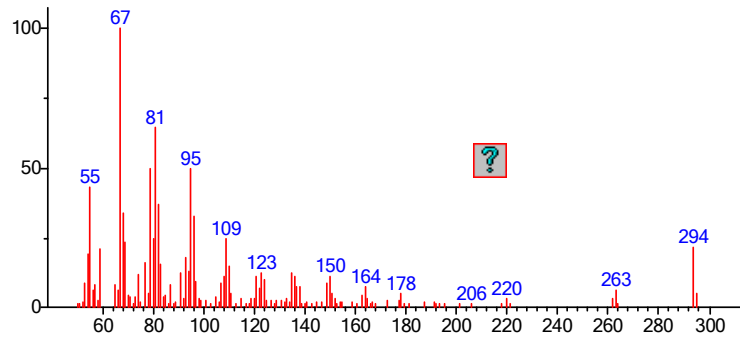
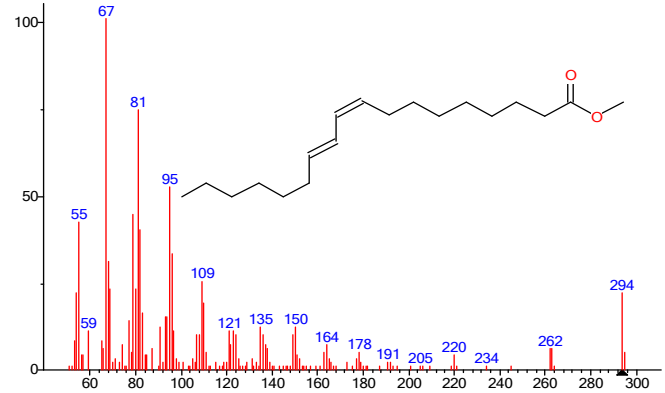
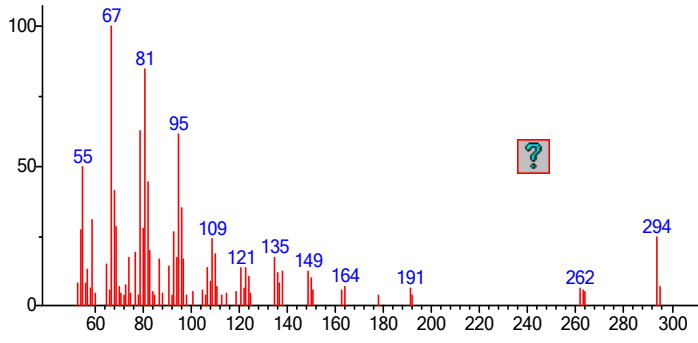
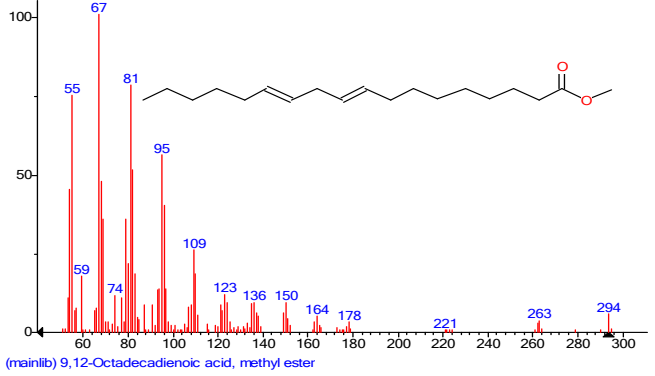
**Figura 65.** Cromatograma GC Overlay FAMES de DCO-15, DCO-30 y DCO-60

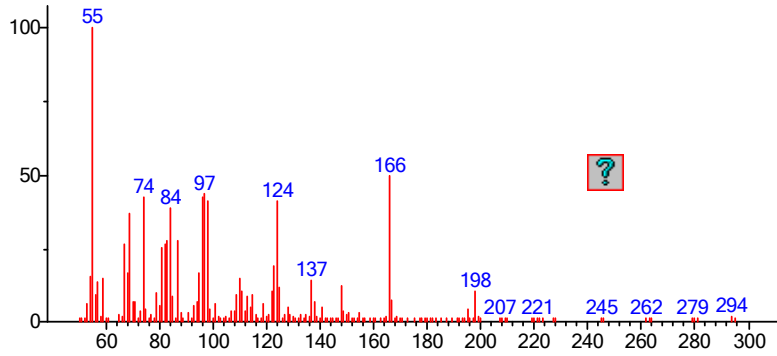
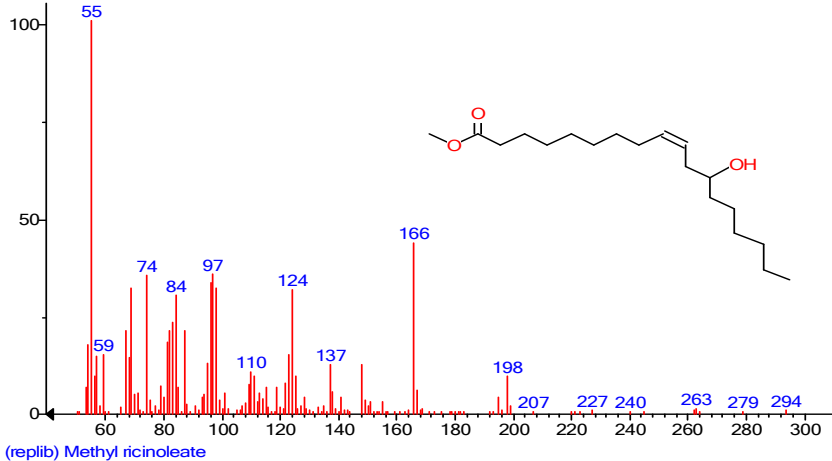
**Tabla 19.** Espectros de MS de los FAMES de CO

Ácido graso	Espectro de Masa problema	Espectro de masa NIST08
<p>10-undecenoico (11:1)</p>	 <p>(Text File) Scan 11 (2.162 min): dco11.D\data.ms</p>	 <p>(replib) 10-Undecenoic acid, methyl ester</p>
<p>Palmítico (16:0)</p>	 <p>(Text File) Scan 381 (4.694 min): dco11.D\data.ms</p>	 <p>(mainlib) Hexadecanoic acid, methyl ester</p>

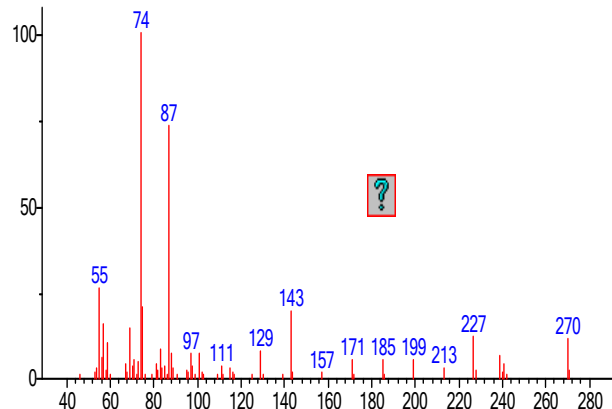
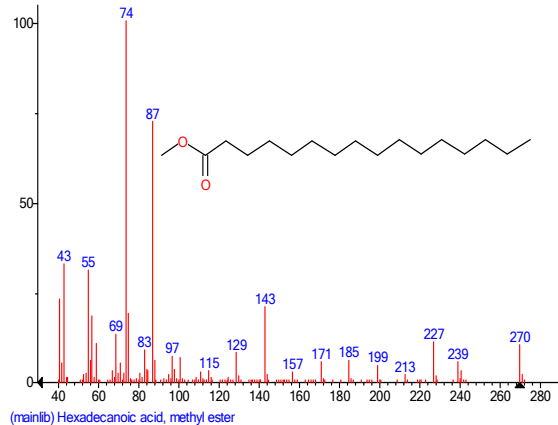
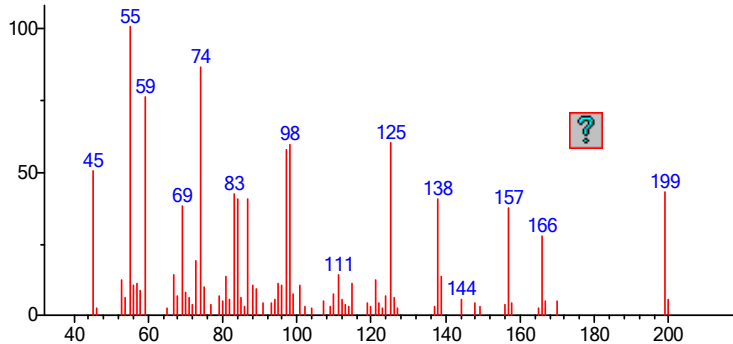
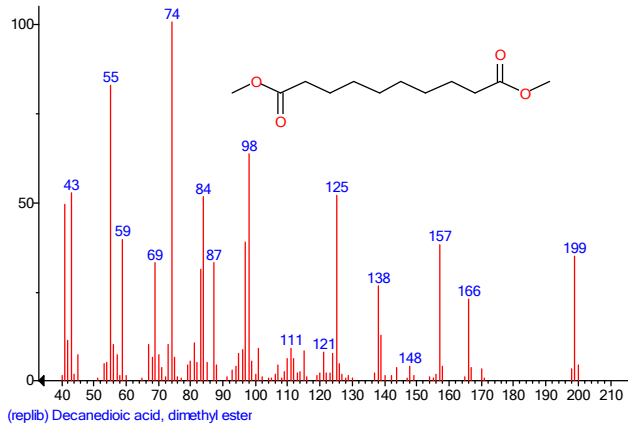
Ácido graso	Espectro de Masa problema	Espectro de masa NIST08
Esteárico (18:0)	 <p>(Text File) Scan 787 (7.471 min): dco11.D\data.ms</p>	 <p>(replib) Octadecanoic acid, methyl ester</p>
Elaídico (18:1)	 <p>(Text File) Scan 815 (7.663 min): dco11.D\data.ms</p>	 <p>(replib) 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-</p>

Ácido graso	Espectro de Masa problema	Espectro de masa NIST08
Oleico (18:1)	 <p>(Text File) Scan 828 (7.752 min): dco11.D\data.ms</p>	 <p>(replib) 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester</p>
Linoléico (18:2)	 <p>(Text File) Scan 918 (8.368 min): dco11.D\data.ms</p>	 <p>(mainlib) 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester</p>

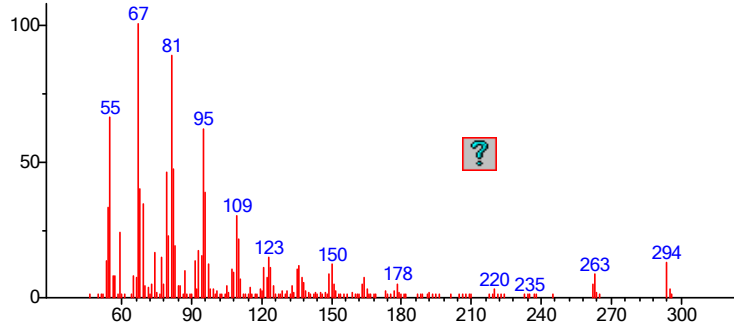
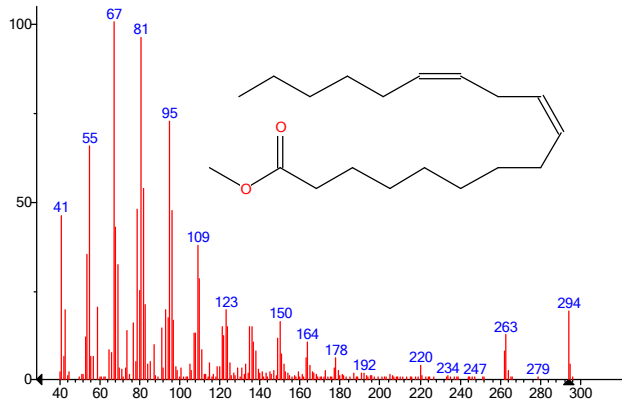
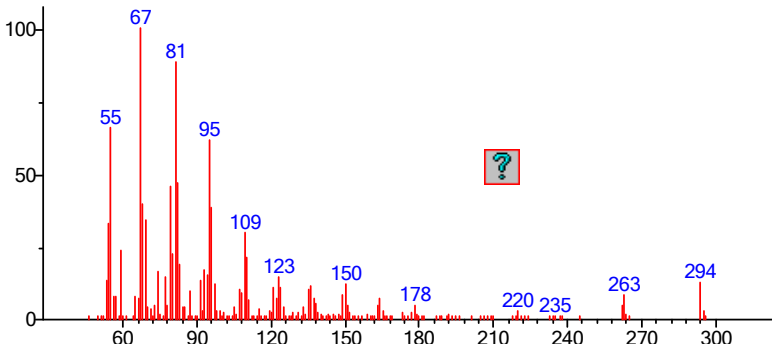
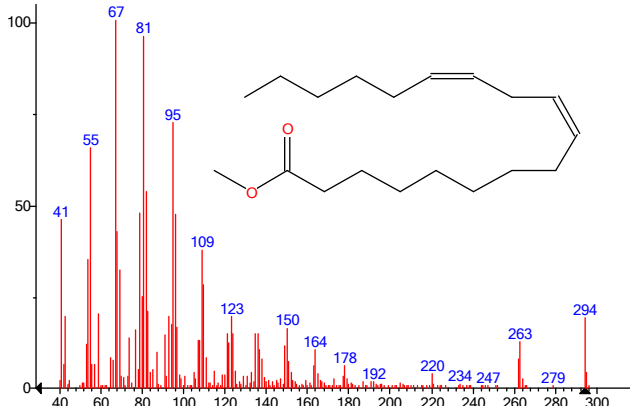
Ácido graso	Espectro de Masa problema	Espectro de masa NIST08
9-cis,11-trans-octadecadienoico	 <p>(Text File) Scan 1168 (10.078 min): dco11.D\data.ms</p>	 <p>(mainlib) Methyl 9-cis,11-trans-octadecadienoate</p>
9-Trans,12-trans-octadecadienoico	 <p>(Text File) Scan 1252 (10.653 min): dco11.D\data.ms</p>	 <p>(mainlib) 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester</p>

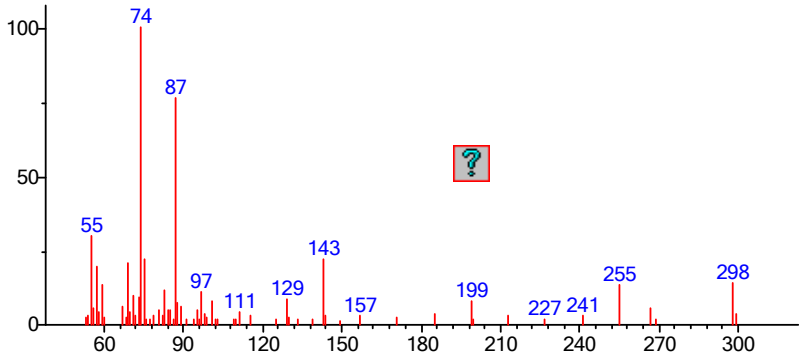
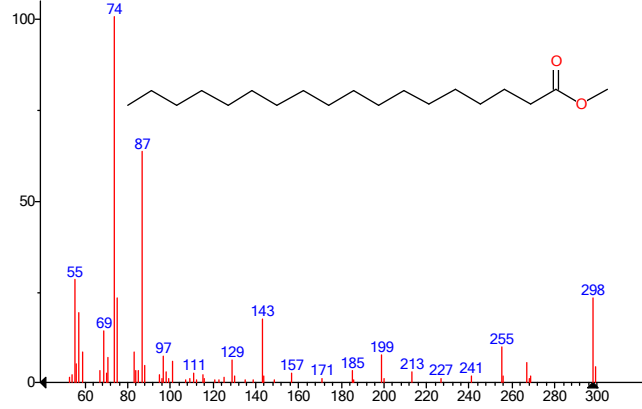
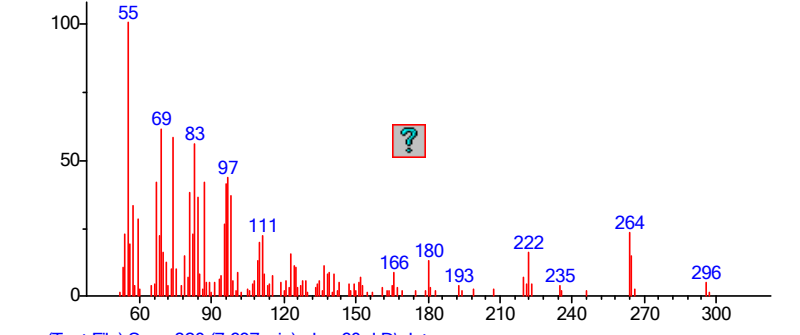
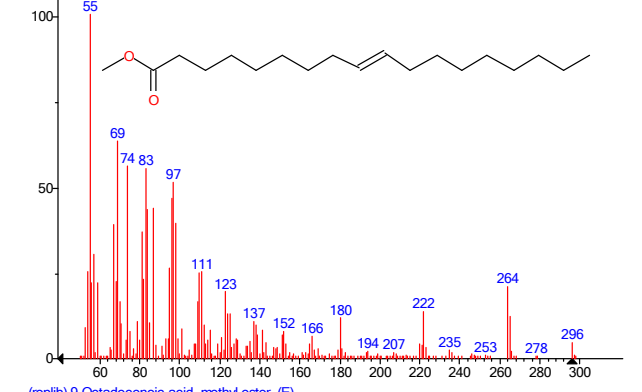
Ácido graso	Espectro de Masa problema	Espectro de masa NIST08
<p>(9Z, 12R)-12-hidroxi-9-octadecenoico</p>	 <p>(Text File) Scan 2617 (19.992 min): dco11.D\data.ms</p>	 <p>(replib) Methyl ricinoleate</p>

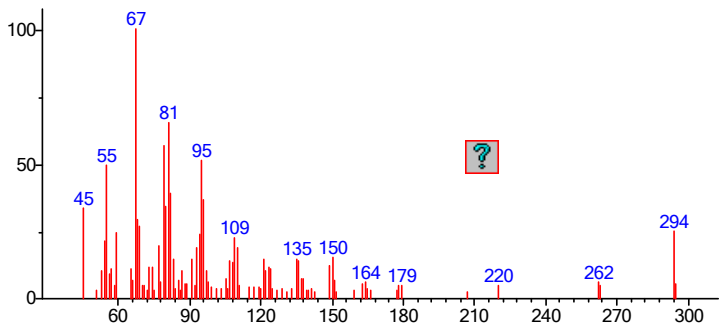
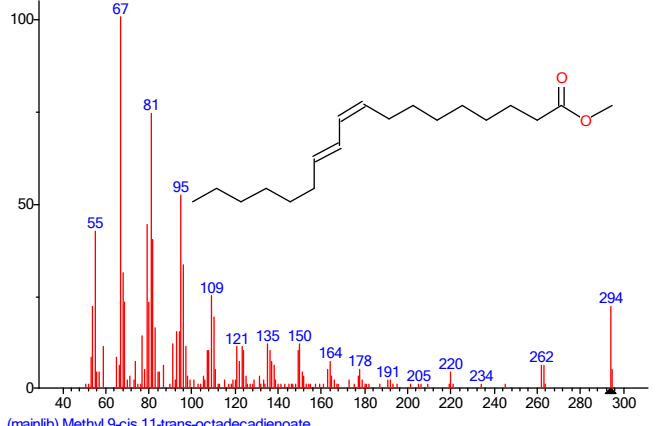
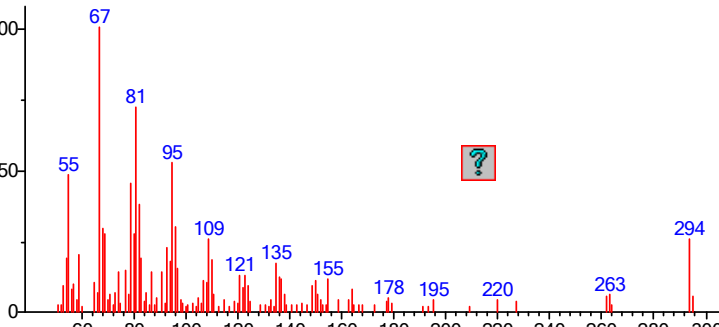
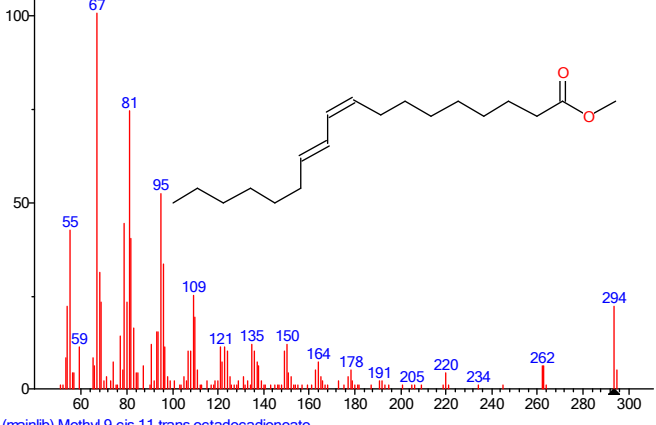
**Tabla 20.** Espectros de MS de FAMES de DCO-60

Ácido Graso	Espectro de Masa problema	Espectro de masa NIST08
Palmítico (16:0)	 <p>(Text File) Scan 385 (4.721 min): dco-60-d.D\data.ms</p>	 <p>(mainlib) Hexadecanoic acid, methyl ester</p>
Sebácico ( decanodioico)	 <p>(Text File) Scan 443 (5.118 min): dco-60-d.D\data.ms</p>	 <p>(replib) Decanedioic acid, dimethyl ester</p>



Ácido Graso	Espectro de Masa problema	Espectro de masa NIST08
<p>Linoléico (18:2)</p>	 <p>(Text File) Scan 936 (8.491 min): dco-60-d.D\data.ms</p>	 <p>(mainlib) 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester</p>
<p>Trans-9,12- octadecadien oico (18:2)</p>	 <p>(Text File) Scan 936 (8.491 min): dco-60-d.D\data.ms</p>	 <p>(mainlib) 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester</p>

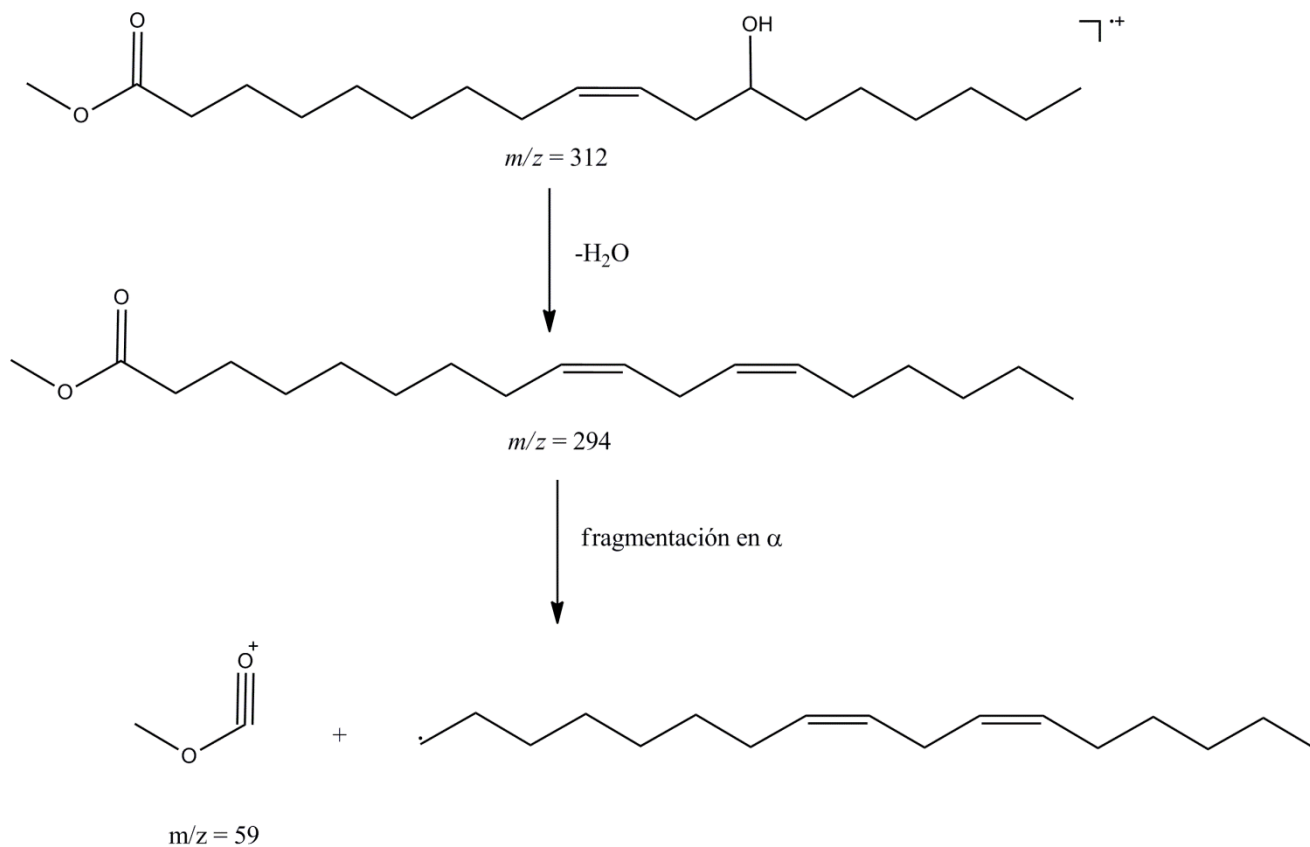
Ácido Graso	Espectro de Masa problema	Espectro de masa NIST08
<p>Esteárico (18:0)</p>	 <p>(Text File) Scan 791 (7.499 min): dco-60-d.D\data.ms</p>	 <p>(replib) Octadecanoic acid, methyl ester</p>
<p>Trans-9-octadecenoic o (18:1)</p>	 <p>(Text File) Scan 820 (7.697 min): dco-60-d.D\data.ms</p>	 <p>(replib) 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-</p>

Ácido Graso	Espectro de Masa problema	Espectro de masa NIST08
9-cis,11-cis-octadecadienoico (18:2)	 <p>(Text File) Scan 1181 (10.167 min): dco-60-d.D\data.ms</p>	 <p>(mainlib) Methyl 9-cis,11-trans-octadecadienoate</p>
9-cis,11-trans-octadecadienoico (18:2)	 <p>(Text File) Scan 1354 (11.351 min): dco-60-d.D\data.ms</p>	 <p>(mainlib) Methyl 9-cis,11-trans-octadecadienoate</p>

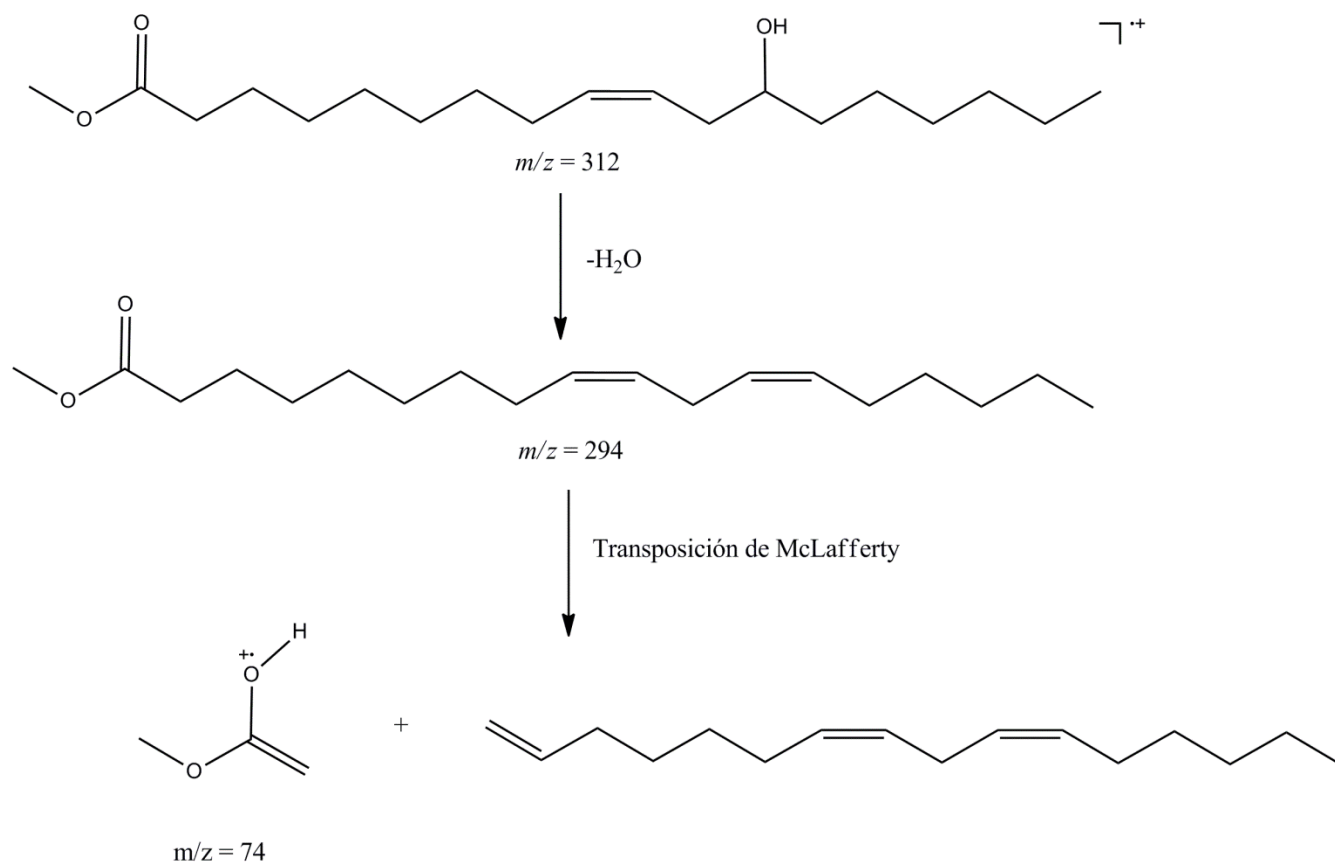
## 7.10. Interpretación de los picos más representativos de los espectros de MS

### 7.10.1. Reacciones de fragmentación de los FAMES de CO

#### a) Interpretación del fragmento de masa del Ricinoleato de metilo

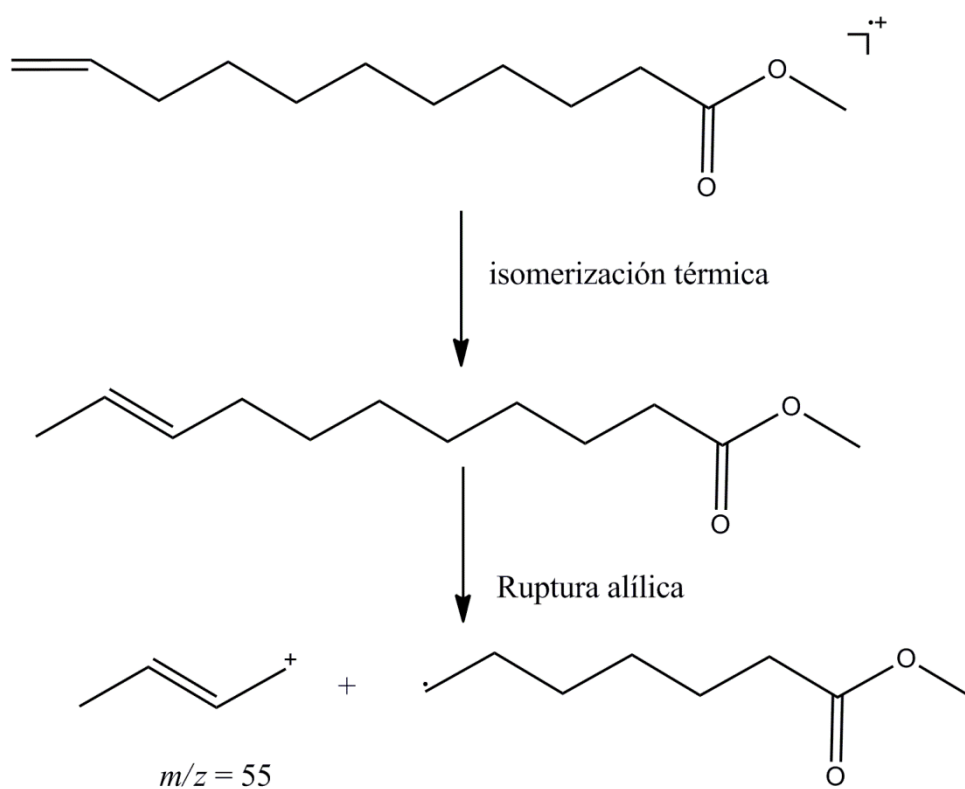


**Figura 66.** Formación del fragmento  $m/z = 59$  desde el ricinoleato de metilo



**Figura 67.** Formación del fragmento  $m/z = 74$  desde el ricinoleato de metilo

**b) Interpretación del fragmento de MS del FAME del ácido 10-undecenoico**



**Figura 68.** Formación del fragmento  $m/z = 55$ , FAME del ácido 10-undecenoico

### 7.11. Determinación de la AAO

**Tabla 21.-** Resumen de los valores calculados del IC<sub>50</sub> de CO y DCO

Aceite	IC <sub>50</sub> (µg/mL)
Aceite de ricino (CO)	96.78
Aceite de ricino deshidratado (DCO-15)	164.85
Aceite de ricino deshidratado (DCO-30)	52.27
Aceite de ricino deshidratado (DCO-60)	64.86

#### 7.11.1. Análisis de resultados de la AAO

La degradación de los aceites lubricantes bajo condiciones de operación son un problema que involucra pérdidas económicas significativas. La oxidación es el agente primario de degradación. Durante la degradación térmica, los aceites lubricantes pueden pasar por un cambio en su composición. Estos productos son perjudiciales para el buen funcionamiento de estos aceites, pueden ser formados debido a procesos de oxidación, cambiando sus propiedades. La degradación de los aceites lubricantes involucra polimerización que pueden producir materiales de alto peso molecular. Cuando este peso molecular llega a ser muy alto, el material se convierte en insoluble, llegando a su precipitación (53).

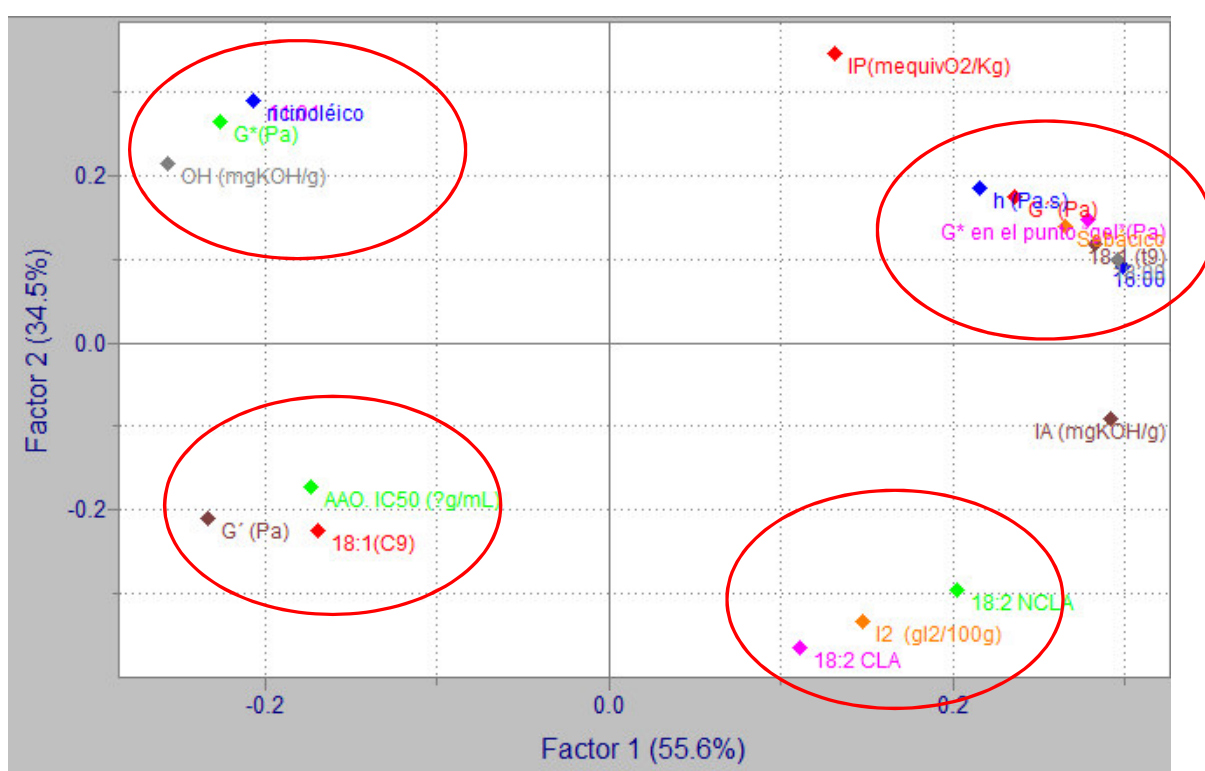
La AAO de CO se podría deber a la presencia de metabolitos antioxidantes naturales liposolubles como tocoferoles entre otros. Por ejemplo, se ha reportado que en el aislamiento guiado sobre las hojas de *Ricinus communis* el aislamiento de ácido gálico, quercetina, ácido gentísico, rutina, Epicatequina y el ácido elágico como componentes con mayor actividad antioxidante (54). Esto sugiere que puedan existir compuestos anfifílicos en CO que le confieran la AAO mostrada. El ácido ricinoléico también contiene en su estructura química un protón alílico y un protón del grupo hidroxilo, susceptibles de ser capturados por los radicales libre. Los aceites vegetales en forma natural presentan compuestos liposolubles tales como: tocoferoles, monofenoles o polifenoles que podrían contribuir a la AAO en el aceite. De acuerdo con los datos cromatográficos, los aceites deshidratados presentan ácidos CLA y NCLA. La AAO de estos ácidos podría ser dependiente a la concentración de protones alílicos en el aceite. De los valores de IC<sub>50</sub>, se observa que el aceite que presenta una mejor AAO es

el aceite DCO-30. Por otro lado, se ha observado que la cantidad de peróxidos lipídicos aumenta con el tiempo de deshidratación. Estos peróxidos lipídicos son muy reactivos y podrían contribuir a la AAO de DCO-30. El aceite que presenta menor AAO es el aceite DCO-15. Este resultado se explica por la baja concentración de peróxidos lipídicos que se forman durante esta etapa de deshidratación. Luego, la capacidad antioxidante del aceite deshidratado a 30min es mayor por el aumento en la concentración de peróxidos lipídicos, sin embargo para el aceite DCO-60, disminuye. Esto se podría explicar por la participación de estos peróxidos lipídicos en reacciones de polimerización por radicales libres disminuyendo así su AAO.

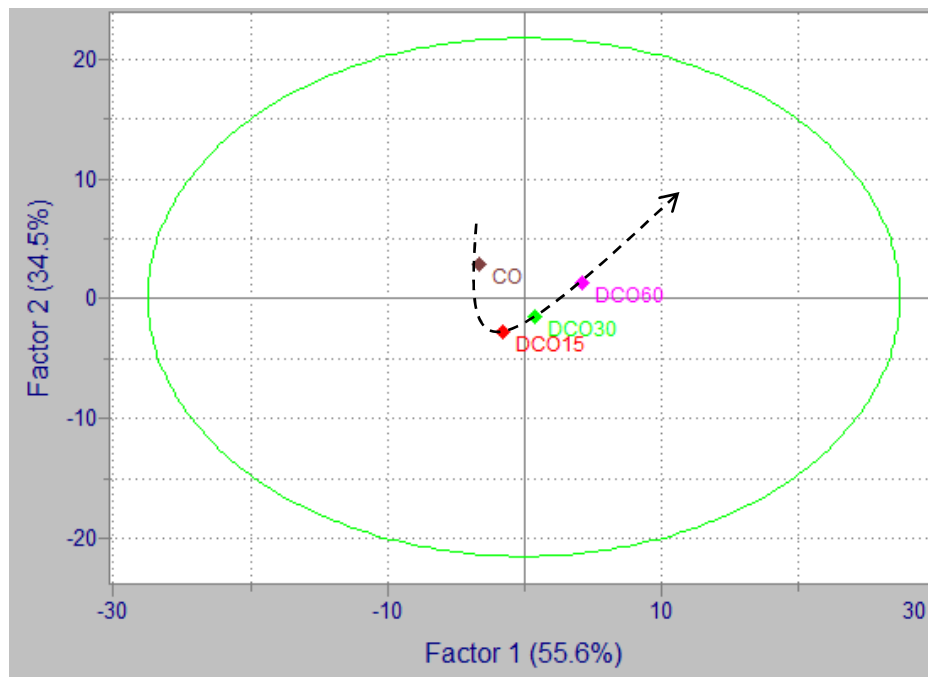


### 7.12. Análisis quimiométrico

El análisis quimiométrico se realizó utilizando el software Pirouette 4.5. Se llevó a cabo un análisis exploratorio multivariado de componentes principales (PCA) para visualizar las variables respuesta que se encuentran más estrechamente correlacionadas. Para realizar el análisis exploratorio se utilizaron 19 variables respuesta de las 4 muestras de aceite: CO, DCO-15, DCO-30 y DCO-60 con un óptimo de componentes principales igual a 2 que describen el 90% de varianza de los datos. Los resultados del análisis exploratorio se observan en la figura 69 y 70 como Plots de Loadings y Scores.



**Figura 69.** PCA, loadings



**Figura 70.** PCA Scores

En el gráfico de Loading se observan que las variables correlacionadas son las siguientes:

1. OH, ricinoléico,  $G^*$ , 11:01
2.  $G'$ , AAO, 18:1 (C9)
3. 18:2 NCLA,  $I_2$ , 18:2 CLA, IA
4.  $\eta$ ,  $G''$ ,  $G^*$ (en el punto gel), Sebácico, 18:1 (t9), 18:00, 16:00, IP

Se observan las siguientes tendencias: 1) El índice de hidroxilo (OH) se correlaciona con el contenido de ácido ricinoléico, mientras que el módulo complejo  $G^*$  se correlaciona con el contenido del ácido 10-undecenoico (11:1) para el aceite CO (Loadings y Scores al lado izquierdo superior) 2) el contenido de ácido oleico 18:1 (C9) se correlaciona con la AAO y  $G'$ , este ácido contribuye más a estas variables en el aceite DCO-15, 3) El contenido de los ácidos 18:2 CLA y 18:2 NCLA se correlacionan con el  $I_2$  y son los que contribuyen más con el  $I_2$ , mientras que el IA tiene una alta contribución al PC1 (componente principal 1) y se separa de las tres variables en el aceite DCO-30, 4) la  $\eta$ ,  $G''$  y  $G^*$ (en el punto gel) se correlacionan con el contenido de ácido sebácico, los ácidos 18:1 (t9), 18:00 y 16:00 mientras que IP es la variable que se separa más de estas 7 variables. IP tiene una alta contribución al PC2 en el aceite DCO-60.

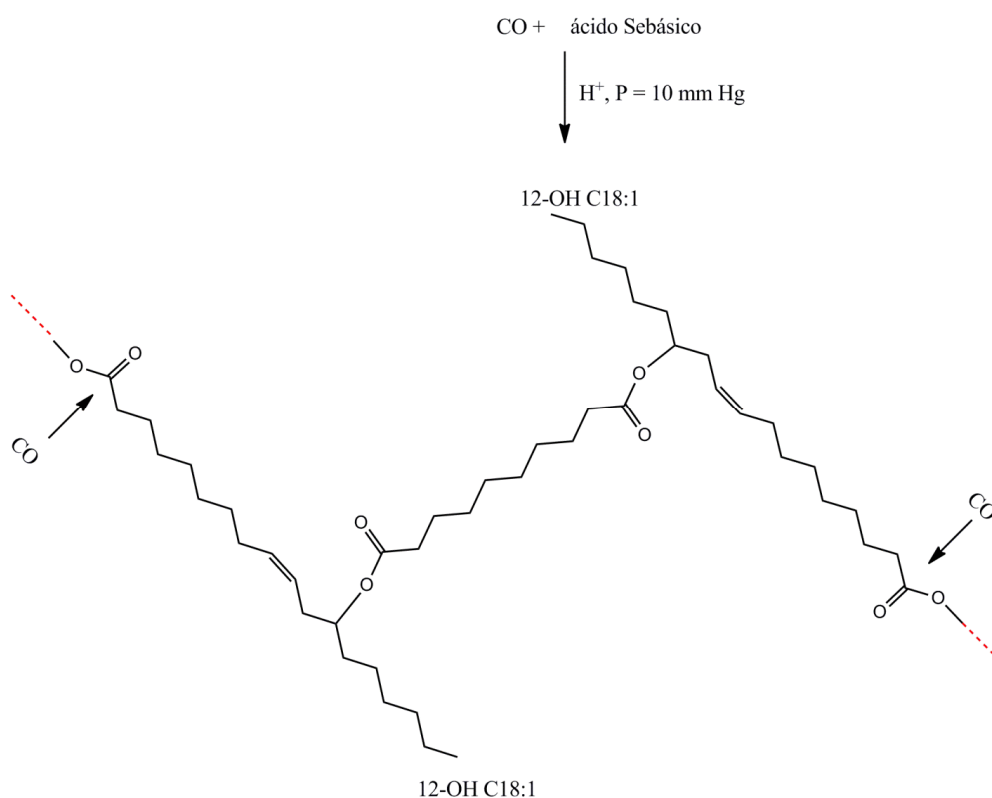
## **8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Los estudios reológicos revelan que en el régimen de viscoelasticidad lineal que el módulo viscoso es mayor que el módulo elástico ( $G'' > G'$ ) para CO y DCO. El módulo complejo en el punto gel disminuye para el aceite DCO-15, debido a una disminución del peso molecular promedio en peso por la deshidratación inicial. Sin embargo para los aceites DCO-30 y DCO-60 aumenta debido a una posible reacción de esterificación y formación de estóolidos que resulta en un aumento del peso molecular promedio en peso. En forma similar la viscosidad compleja tiene el mismo comportamiento. El comportamiento tixotrópico revela una mejor respuesta de recuperación de la deformación de la microestructura para el aceite DCO-30.

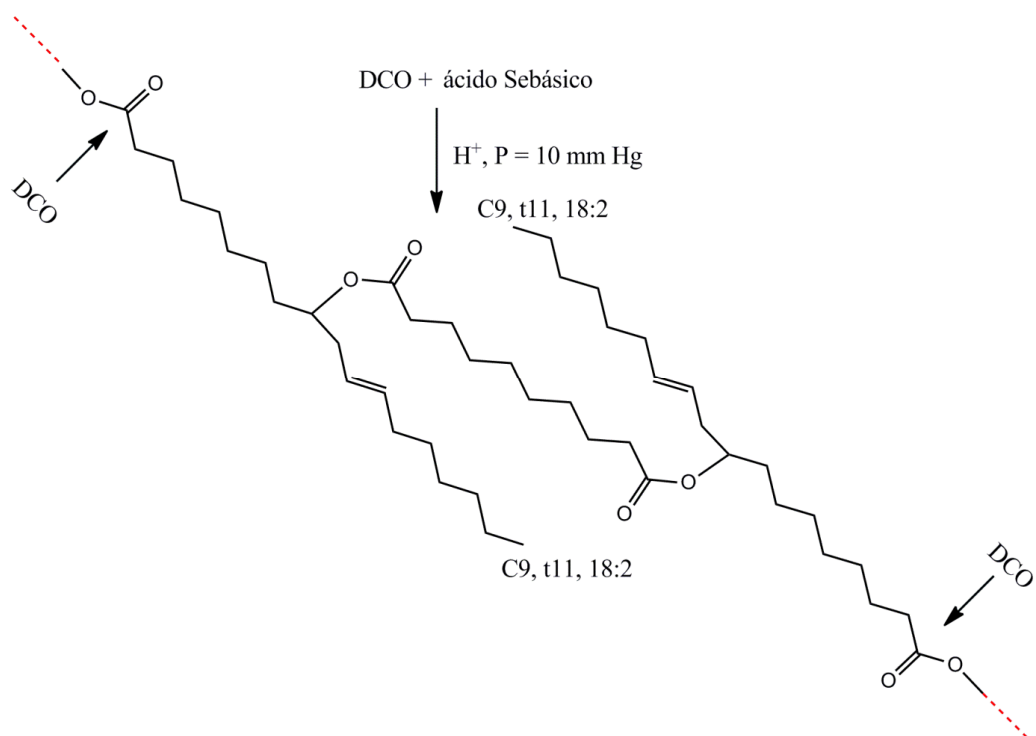
El valor de la viscosidad de CO es mayor que para DCO-15. Luego a 30, 60 y 90 min, la viscosidad aumenta. La primera deshidratación sugiere la formación de enlaces CLA y NCLA estables. A mayores tiempos de deshidratación ocurrirían reacciones secundarias como hidrólisis de la estructura del triglicérido o isomerización. Por otro lado al comparar los espectros FTIR se observa la desaparición del grupo funcional  $-OH$ , un aumento en la intensidad de los dobles enlaces conjugados, aumento en la intensidad de la señal de tensión  $-CH_2$  que podría explicarse por un aumento de reacciones de esterificación de los dobles enlaces del aceite de ricino con un ácido graso libre formándose monoestóolidos y posteriormente poliestóolidos que producen un aumento de la cadena hidrocarbonada y del peso molecular. Además se observó una banda ancha en  $3450\text{cm}^{-1}$  que indica la presencia de AG libres. Esta se hace más intensa con el tiempo de deshidratación. Este resultado está de acuerdo al valor de índice de acidez encontrado para cada análisis realizado a los aceites deshidratados en los diferentes tiempos.

Desde el punto de vista reológico los aceites DCO son fluidos pseudoplásticos. Este comportamiento se observa en las gráficas de barridos de frecuencia y viscoelasticidad. Por otro lado la zona donde la viscosidad compleja es constante es de importancia práctica ya que permite caracterizar al fluido puesto que el valor de este parámetro es directamente proporcional a su peso molecular promedio  $M_w$ . También se puede predecir y comparar los pesos moleculares al observar el módulo de Young complejo en el punto gel, ya que este módulo es directamente proporcional a la viscosidad compleja. Los valores obtenidos muestran para la primera reacción de deshidratación a 15 min., una disminución del módulo

complejo de Young en el punto gel, comparado con el aceite de ricino. Este resultado nos indica una disminución del peso molecular, obviamente debido a la deshidratación inicial. A 30 min y 60 min., los módulos complejos en el punto gel aumentan, como resultado de posibles reacciones secundarias de entrecruzamiento o formación de estóolidos. El entrecruzamiento se daría por la participación del ácido Sebácico que se forma por descomposición del ácido ricinoléico. Por otro lado el ácido Sebácico también podría esterificarse con el aceite de ricino que aún no se halla deshidratado formando cadenas entrecruzadas o puentes como se observa en la **Figura 71**: Posteriormente, la formación de estóolidos se daría por la presencia de ácidos grasos libres que reaccionarían mediante una reacción de esterificación con los dobles enlaces de otro ácido graso libre accesible o con los dobles enlaces de los ácidos del triglicérido (**Figura 72**).

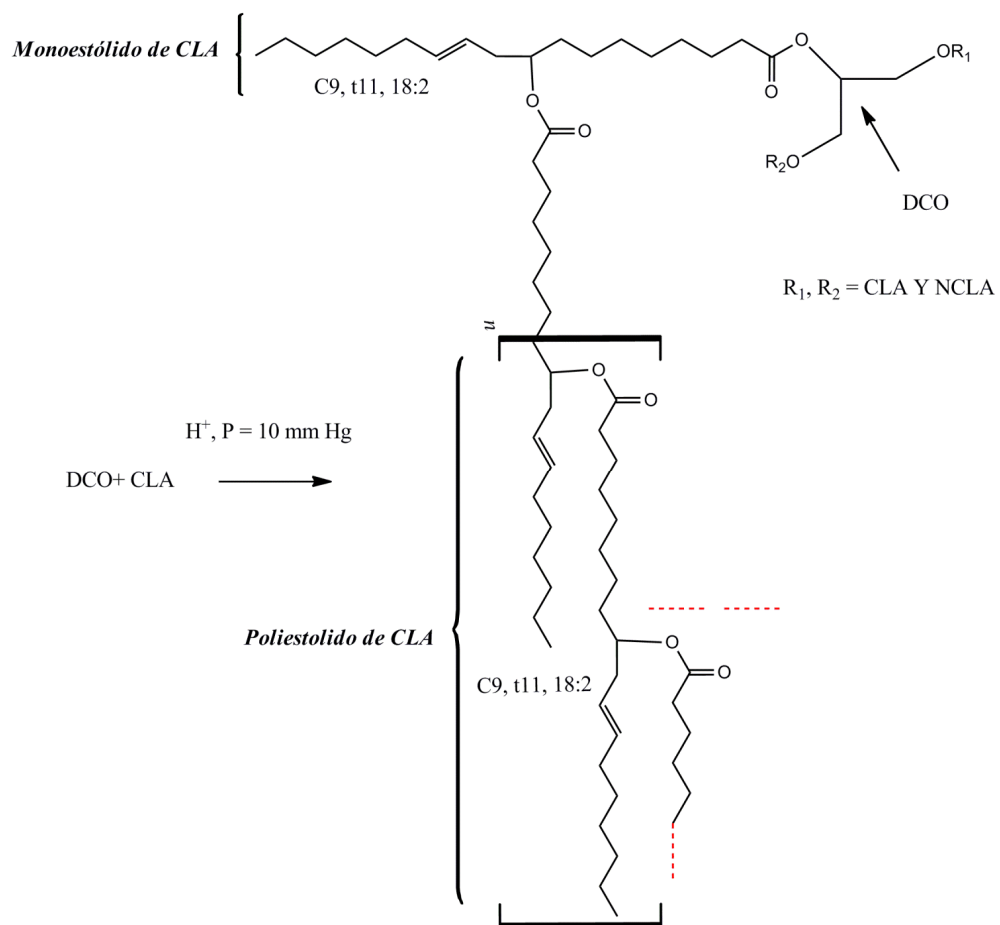


**Figura 71.** Entrecruzamiento del ácido sebácico con CO.



**Figura 72.** Entrecruzamiento del ácido Sebácico con DCO.

En la **Figura 73** se propone también una hipótesis de reacción que podrían explicar el aumento del peso molecular de DCO-80, cuando un ácido graso libre (CLA o NCLA) se esterifica con el doble enlace del aceite DCO para formar un oligoestólido y posteriormente un poliestólido de DCO.



**Figura 73.** Reacción de esterificación y formación de poliestólido de DCO

Estas y otras reacciones darían lugar al aumento del peso molecular del aceite deshidratado conforme avanza la reacción en el tiempo. Estos sub-productos de reacción podrían actuar como aditivos para DCO-30 y DCO-60 que le darían características lubricantes.

Los estudios de tixotropía revelan una buena recuperación del corte para DCO-30. La recuperación es importante ya que el lubricante dentro de las superficies metálicas en movimiento sufre una gran cantidad de cortes, si no se recupera rápidamente con el corte podría formar espacios vacíos por donde las piezas metálicas pueden friccionarse produciéndose el desgaste. De acuerdo a la calidad del aceite, el IA aumenta con el tiempo de deshidratación. La acidez es un parámetro que puede favorecer a la adhesión en las superficies metálicas formando películas delgadas que protegen las superficies en contacto. Del análisis por DTA para DCO se observan dos fases exotérmicas. En general se observa un mayor rango útil de temperatura para los DCO en comparación con el aceite de referencia Shell SAE 30.

El índice de hidroxilo disminuye exponencialmente, lo que indicaría que el ácido ricinoléico posiblemente haya experimentado reacciones de descomposición puesto que si la deshidratación fuera normal, la tendencia debería ser una línea recta de pendiente negativa. Por otro lado el  $I_2$  aumenta durante la primera deshidratación a 15 min con respecto a CO, debido a la formación de DEC y DENC que se corrobora con los resultados de GC-MS donde se observa la presencia de los isómeros del ácido Linoléico CLA y NCLA. A 80 min de reacción el  $I_2$  disminuye por la posible participación de los dobles enlaces en reacciones secundarias de los AG libres con la formación de poliésteres de ácidos grasos (poliestóridos). El IP aumenta con el tiempo de deshidratación debido a la oxidación de los ácidos CLA y NCLA ya que presentan protones alílicos en su estructura. Por otro lado, de acuerdo al análisis por GC-MS la composición de los ácidos CLA y NCLA no varía, esto indicaría que la formación del ácido Sebácico no se debe a la descomposición de los dobles enlaces dienoicos sino podría deberse a la descomposición del ácido ricinoléico. El análisis quimiométrico nos permitió profundizar mejor que variables están estrechamente correlacionadas con un análisis de datos más profundo, para tener un mejor conocimiento de las propiedades de los aceites.



## **9. CONCLUSIONES**

- Se ha logrado deshidratar a CO y encontrar las condiciones óptimas de deshidratación a escala de laboratorio. El mejor tiempo de deshidratación fue de 15 min., ya que presenta mejores propiedades, tales como baja viscosidad, baja acidez, alto índice de yodo, bajo índice de peróxido y un bajo valor de índice de hidroxilo.
- Los DCO son fluidos que presentan buenas propiedades tixotrópicas puesto que recuperan rápidamente de la deformación de su micro estructura inducida por el corte.
- Al aumentar el tiempo de deshidratación, hay un aumento en la viscosidad, debido a posibles reacciones de formación de estóridos o entrecruzamiento con aumento del peso molecular. La caracterización por GC-MS nos permitió identificar al ácido sebácico el cual podría originar el entrecruzamiento.
- Los estudios por DTA muestran en general dos posibles fases polimórficas para DCO, además de revelar un buen rango de estabilidad térmica.
- Comparando el rango de estabilidad térmica de DCO y el aceite Shell SAE 30 se observa un mayor rango de estabilidad para DCO-30, lo que supone el desempeño del mismo en climas cálidos.
- Los DCO presentan propiedades interesantes que sugieren su utilización como biolubricantes, ya que poseen un buen rango de estabilidad térmica, capacidad antioxidante y propiedades reológicas y tixotrópicas parecidas a los lubricantes multigrados comerciales.

## **10. RECOMENDACIONES**

- En la reacción de deshidratación de CO se debe evitar la condensación del agua que podría producir reacciones de hidrólisis en el aceite.
- La reacción de deshidratación de CO se debe realizar de preferencia en atmósfera inerte o al vacío para evitar las reacciones de oxidación por el oxígeno del aire. Asimismo, la deshidratación de debe realizarse a alta temperatura.
- En el sistema de deshidratación de CO se debe considerar un espacio de cabeza para mejorar la condensación del agua de deshidratación así como utilizar una trampa como la *Dean Stark* para la recuperación del agua de deshidratación.
- Se recomienda utilizar un equipo “Recirculating Chiller” que utiliza etilenglicol como refrigerante para mejorar el sistema refrigeración que puede llegar hasta 4°C y proteger la bomba de vacío de los vapores producto de la deshidratación.
- En la reacción de transesterificación de CO, los ésteres metílicos obtenidos deben ser lavados sin exceso de agua destilada para evitar la formación de una emulsión, que luego es difícil de romper.
- La cantidad de catalizador a utilizar en las reacciones de transesterificación debe superar el valor de índice de acidez en cantidades muy pequeñas del orden de miligramos, para evitar la hidrólisis del triglicérido y formación de jabón.
- Para los análisis por GC-MS, los FAMES deben ser purificados convenientemente (secados y destilados) para evitar deteriorar la columna cromatográfica.
- Se recomienda estudiar la hipótesis de formación de estóolidos en la reacción de deshidratación de CO a 80 mín. por RMN y espectrometría de masa para elucidar su estructura.
- Se recomienda realizar los espectros DTA en atmósfera de aire para conocer la estabilidad térmica de los aceites en un ambiente real de trabajo.
- Se recomienda analizar los residuos de los aceites luego de los experimentos de DTA.
- Se recomienda realizar todos los análisis químicos y físicos por triplicado para tener una mayor data para el análisis exploratorio por quimiometría.
- Se recomienda desarrollar un sistema de deshidratación de CO a escala piloto para observar el desempeño del aceite deshidratado en ensayos con motores de automóviles de prueba.

## **11. BIBLIOGRAFÍA**

1. Nagendramma P, Kaul S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16(1):764-74.
2. Sripada PK, Sharma RV, Dalai AK. Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel. *Industrial Crops and Products*. 2013;50(0):95-103.
3. Loredana Pop CP, Geza Bandur, Gabriela Vlase, Remus Nuțiu. Basestock Oils for Lubricants from Mixtures of Corn Oil and Synthetic Diesters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2008;85(1):71-6.
4. Becker R, Knorr A. An evaluation of antioxidants for vegetable oils at elevated temperatures. *Lubrication Science*. 1996;8(2):95-117.
5. Erhan SZ, Sharma BK, Perez JM. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. *Industrial Crops and Products*. 2006;24(3):292-9.
6. Cvengroš J, Paligová J, Cvengrošová Z. Properties of alkyl esters base on castor oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2006;108(8):629-35.
7. Andres Quintero J, Ruth Felix E, Eduardo Rincón L, Crisspín M, Fernandez Baca J, Khwaja Y, et al. Social and techno-economical analysis of biodiesel production in Peru. *Energy Policy*. 2012;43(0):427-35.
8. Cermak SC, Isbell TA. Physical properties of saturated estolides and their 2-ethylhexyl esters. *Industrial Crops and Products*. 2002;16(2):119-27.
9. Cermak SC, Isbell TA. Synthesis and physical properties of mono-estolides with varying chain lengths. *Industrial Crops and Products*. 2009;29(1):205-13.
10. Roy M, Mortier MFF, Stefan T, Orszulik. *Chemistry and Technology of Lubricants*. Third ed: Springer; 2010.
11. Harwood JL, Gunstone FD. Occurrence and Characterisation of Oils and Fats. *The Lipid Handbook with CD-ROM*, Third Edition: CRC Press; 2007. p. 37-141.
12. Demirbas A. *Biodiesel A realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*: Springer; 2008.
13. Junming X, Jianchun J, Yanju L, Jie C. Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils. *Bioresource technology*. 2009;100(20):4867-70.
14. Maher KD, Kirkwood KM, Gray MR, Bressler DC. Pyrolytic Decarboxylation and Cracking of Stearic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008 ;47(15):5328-36.
15. Shahidi F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Sixth ed: Wiley Interscience; 2005.
16. Naughton FC. Castor Oil. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*: John Wiley & Sons, Inc.; 2000.
17. Seniha Güner F, Yağcı Y, Tuncer Erciyes A. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*. 2006;31(7):633-70.
18. U.S. DoE. Bioenergy Technologies Office: Energy Efficiency & Renewable Energy; 2014 [cited 2014 08-02]. Available from: <http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/>.
19. Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*. 2008;49(1):125-30.
20. Barnwal BK, Sharma MP. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2005;9(4):363-78.
21. Salimon J, Salih N, Yousif E. Biolubricant basestocks from chemically modified

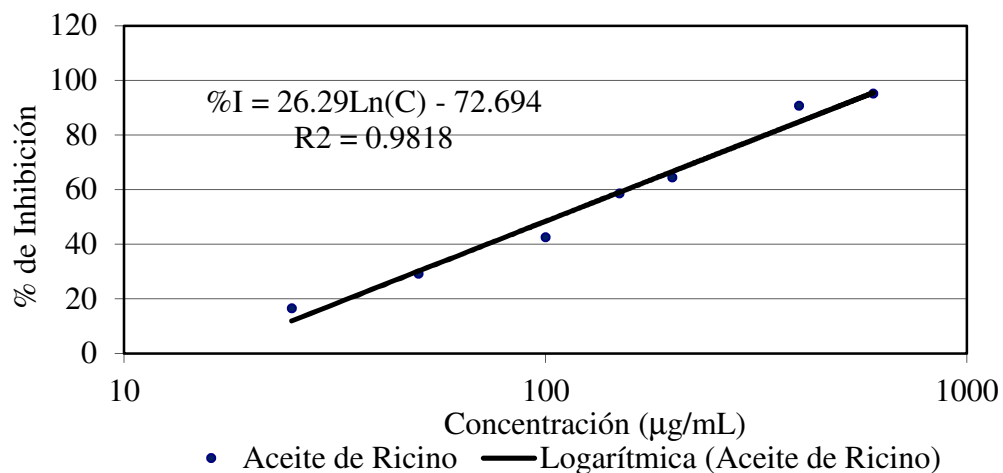
- ricinoleic acid. *Journal of King Saud University - Science*. 2012;24(1):11-7.
22. Adhvaryu A, Erhan SZ. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. *Industrial Crops and Products*. 2002;15(3):247-54.
  23. Hwang H-S, Erhan SZ. Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols. *Industrial Crops and Products*. 2006;23(3):311-7.
  24. Erhan S, Kleiman R. Biodegradation of estolides from monounsaturated fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1997;74(5):605-7. English.
  25. Cermak SC, Brandon KB, Isbell TA. Synthesis and physical properties of estolides from lesquerella and castor fatty acid esters. *Industrial Crops and Products*. 2006;23(1):54-64.
  26. Isbell TA, Edgcomb MR, Lowery BA. Physical properties of estolides and their ester derivatives. *Industrial Crops and Products*. 2001;13(1):11-20.
  27. Ogunniyi DS. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource technology*. 2006;97(9):1086-91.
  28. Grummitt O, Fleming H. Acetylated Castor Oil. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1945;37(5):485-91.
  29. Ramamurthi S, Manohar V, Mani VVS. Characterization of fatty acid isomers in dehydrated castor oil by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry techniques. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1998;75(10):1297-303. English.
  30. Society AOC. Acid Value. Official Method Cd 3d-63, 2009.
  31. Ronald E. Wrolstad EAD, Steven J. Schwartz, Peter Sporns. *Handbook of Food Analytical Chemistry, Water, Proteins, Enzymes, Lipids, and Carbohydrates* 2004. 419 p.
  32. Society AOC. Iodine Value of Fats and Oils. AOCS Method Tg 1a-64, 2009.
  33. Society AOC. Peroxide Value Method Ja 8-87, 2013.
  34. Mehlenbacher VC. *Análisis de Grasas y Aceites*, Enciclopedia de la Química Industrial: Urmo S.A. De Ediciones, Bilbao, España,; 1979.
  35. Basic theory of mass spectrometry. *Clinica Chimica Acta*. 1995;241-242(0):15-71.
  36. Bristol Uo. Electron Ionisation (EI) and Chemical Ionisation (CI): School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 1TS, UK; 2005 [cited 2013 01-18]. Available from: <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/newversion/eici-ionisation.htm>.
  37. McMaster MC. *The Mass Spectrometer*. GC/MS: John Wiley & Sons, Inc.; 2007. p. 37-46.
  38. Cook MEyP, Michael W., inventor *Acido linoleico conjugado para mantener o aumentar el contenido en minerales de los huesos*. España 2003.
  39. Schramm G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. 2nd ed. Dieselstrasse 4, D-76227 Karlsruhe, Federal Republic of Germany: Gebrueder HAAKE GmbH; 2000. 291 p.
  40. Mezger TG. *The rheology handbook : for users of rotational and oscillatory rheometers*. P. O. Box 6247, 30062 Hannover, Germany: Vincentz Network GmbH & Co. KG; 2006.
  41. Lee CH, Moturi V, Lee Y. Thixotropic property in pharmaceutical formulations. *Journal of Controlled Release*. 2009;136(2):88-98.
  42. Douglas A. Skoog SRC, F. James Holler. *Principios de análisis instrumental*. 5ta ed 2001.
  43. Roginsky V, Lissi EA. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant

- activity in food. *Food chemistry*. 2005;92(2):235-54.
44. Jan Pokorny NY, Michael H. Gordon Antioxidants in Food: Practical Applications 2001.
  45. Jan Pokorny NY, Michael Gordon. Antioxidants in food Practical applications. North and South America by CRC Press LLC, 2000 Corporate Blvd, NW Boca Raton FL 33431, USA: Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC; 2001.
  46. Lathi PS, Mattiasson B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;69(3–4):207-12.
  47. Fox NJ, Stachowiak GW. Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation. *Tribology International*. 2007;40(7):1035-46.
  48. Adhvaryu A, Liu Z, Erhan SZ. Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties. *Industrial Crops and Products*. 2005;21(1):113-9.
  49. Walters K. The importance and measurement of lubricant rheology. In: D. Dowson, Georges JM, editors. *Tribology Series*. Volume 38: Elsevier; 2000. p. 487-99.
  50. Williamson BP, Walters K, Bates TW, Coy RC, Milton AL. The viscoelastic properties of multigrade oils and their effect on journal-bearing characteristics. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 1997;73(1–2):115-26.
  51. Belitz HD, Grosch, Werner, Schieberle, Peter. *Food Chemistry*. 4th ed. Springer, editor 2009. 1070 p.
  52. Casimir C. Akoh. D, B. Min. *Food Lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. Second Edition ed. New York: Marcel Dekker, Inc.; 2002.
  53. Santos JCO, Santos IMGd, Souza AG, Sobrinho EV, Fernandes Jr VJ, Silva AJN. Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation. *Fuel*. 2004;83(17–18):2393-9.
  54. Singh PP, Ambika, Chauhan SMS. Activity guided isolation of antioxidants from the leaves of *Ricinus communis* L. *Food chemistry*. 2009;114(3):1069-72.



## **12. ANEXO**

### 12.1. AAO de CO

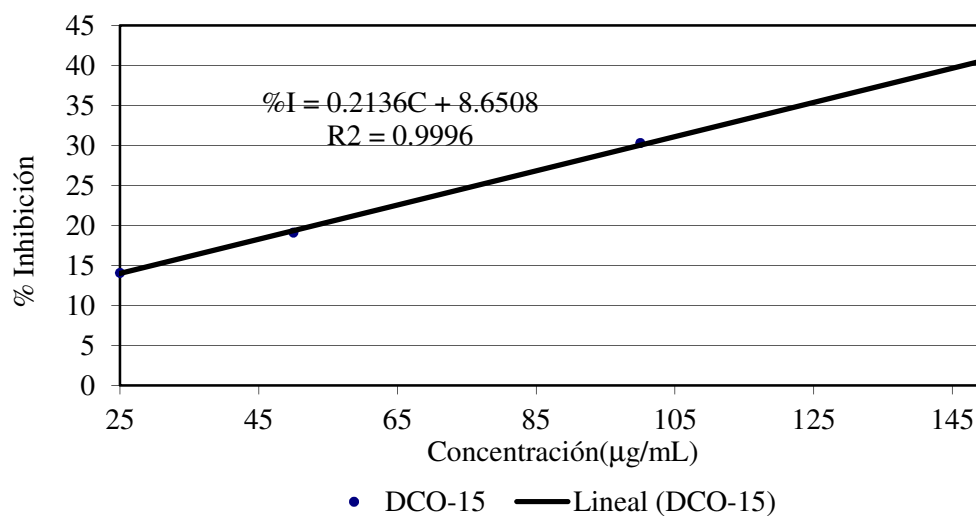


**Figura 74.** Determinación de IC<sub>50</sub> curva dosis de CO frente a %I de DPPH

**Tabla 22.** Datos experimentales para determinar el IC<sub>50</sub> de CO

Concentración (µg/mL)	absorbancia	Abs. DPPH	%I
25	1.2261	1.467	16.42
50	1.0411	1.467	29.03
100	0.8443	1.467	42.45
150	0.6087	1.467	58.51
200	0.5233	1.467	64.33
400	0.1376	1.467	90.62
600	0.0729	1.467	95.03
IC <sub>50</sub>	96.78 µg/mL		

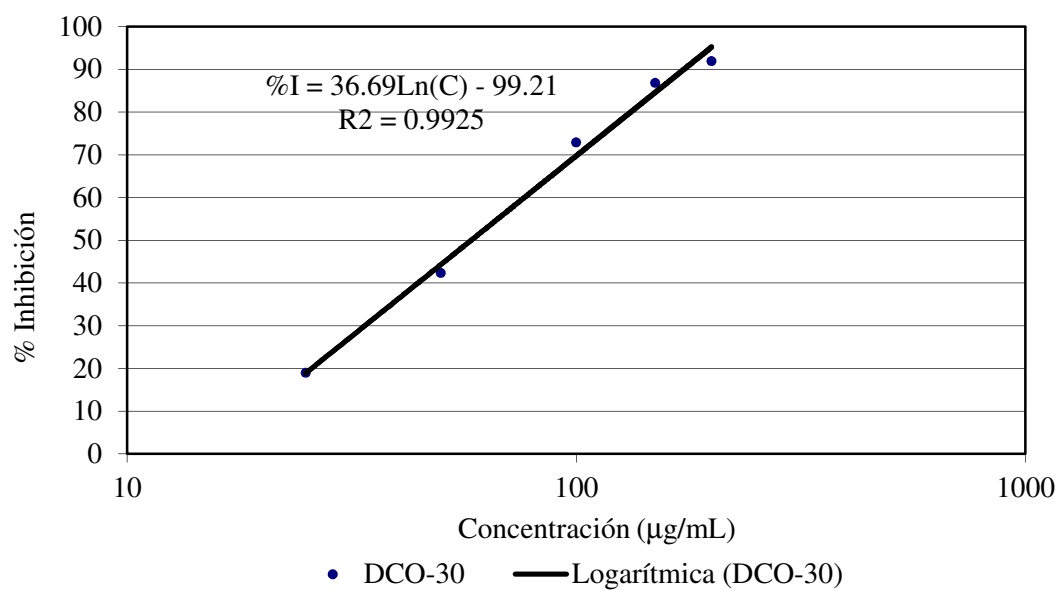
## 12.2. AAO de DCO



**Figura 75.** Determinación de  $IC_{50}$  curva dosis de DCO-15 frente a %I de DPPH

**Tabla 23.-** Datos experimentales para determinar el  $IC_{50}$  de DCO-15

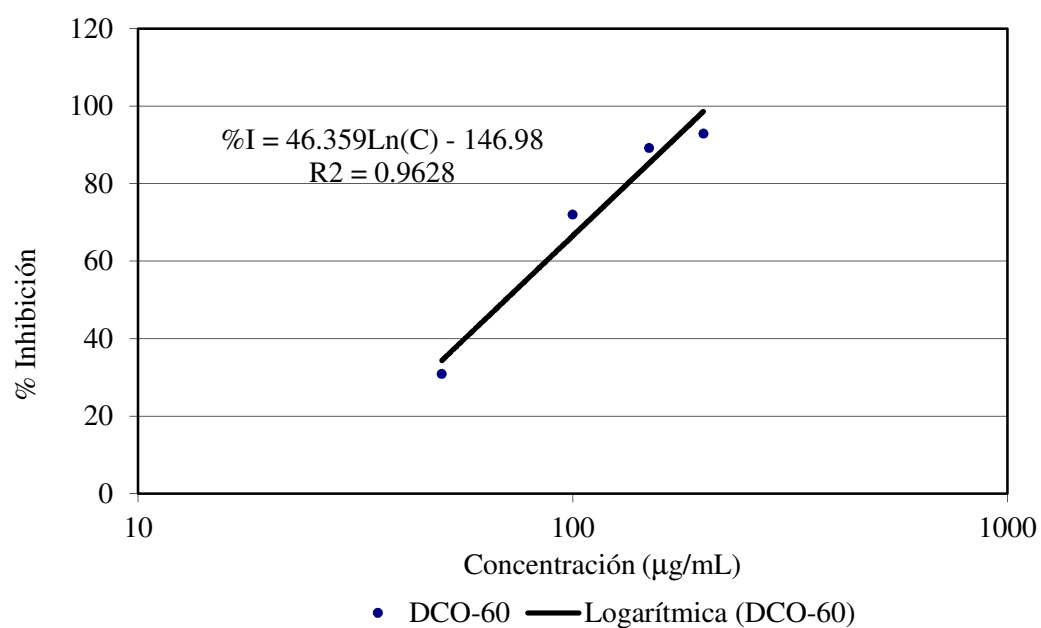
Concentración (μg/mL)	Abs.	Abs. DPPH	%I
25	1.2707	1.4914	12.56
50	1.2818	1.4878	22.81
100	1.0369	1.4878	29.27
150	0.8843	1.4878	39.68
200	-----	-----	51.37
400	-----	-----	94.09
$IC_{50}$	179.75 μg/mL		



**Figura 76.** Determinación de  $IC_{50}$  curva dosis de DCO-30 frente a %I de DPPH

**Tabla 24.-** Datos experimentales para determinar el  $IC_{50}$  de DCO-30

Concentración(µg/mL)	Abs.	Abs. DPPH	%I
25	1.1451	1.412	18.9
50	0.8188	1.4193	42.31
100	0.3854	1.4193	72.85
150	0.187	1.4193	86.82
200	0.1497	1.5158	91.91
$IC_{50}$	52.27 µg/mL		

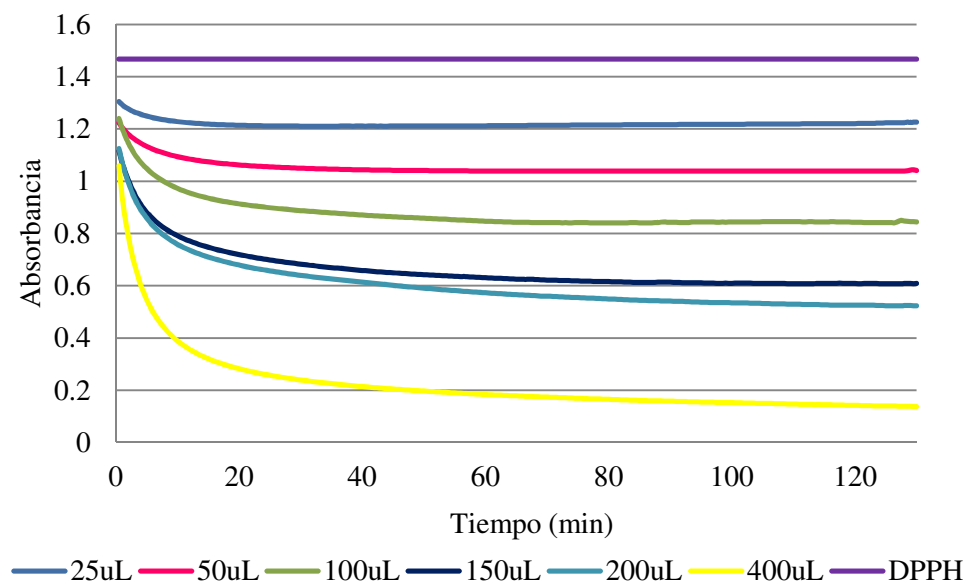


**Figura 77.** Determinación de  $IC_{50}$  curva dosis de DCO-60 frente a %I de DPPH

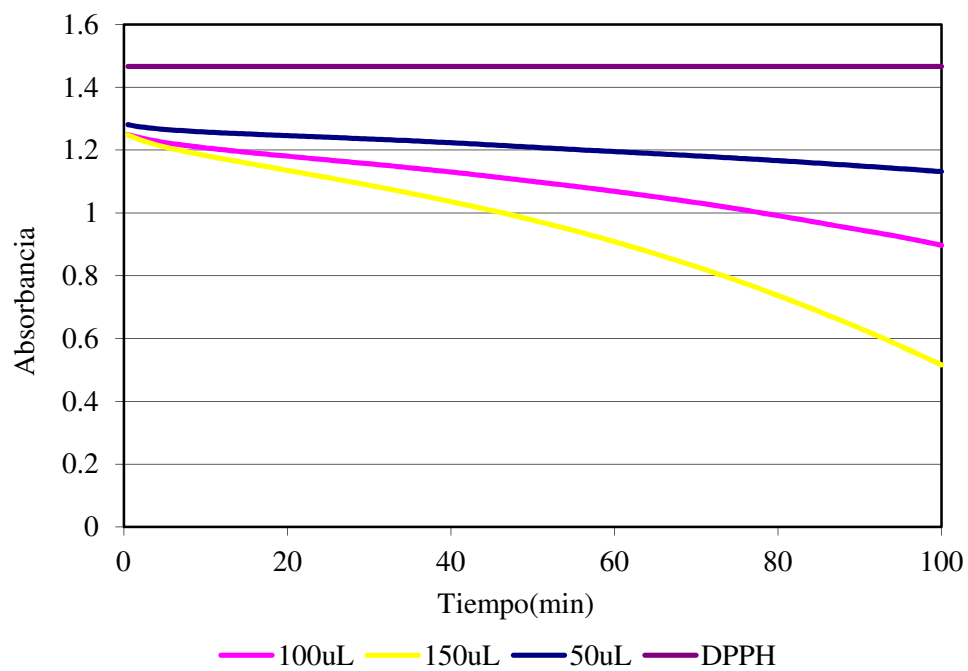
**Tabla 25.-** Datos experimentales para determinar el  $IC_{50}$  de DCO-60

Concentración(µg/mL)	Abs.	Abs. DPPH	%I
50	1.0319	1.4924	30.86
100	0.4186	1.4924	71.95
150	0.1619	1.4924	89.15
200	0.1011	1.4199	92.88
$IC_{50}$	64.86 µg/mL		

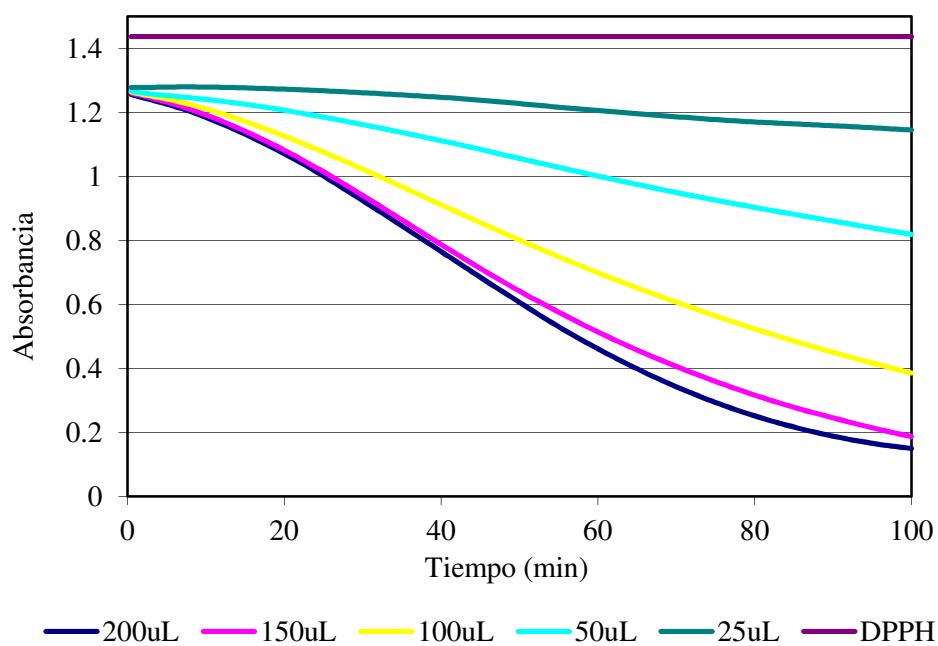
### 12.3. Cinética de inhibición del radical libre DPPH de CO y DCO



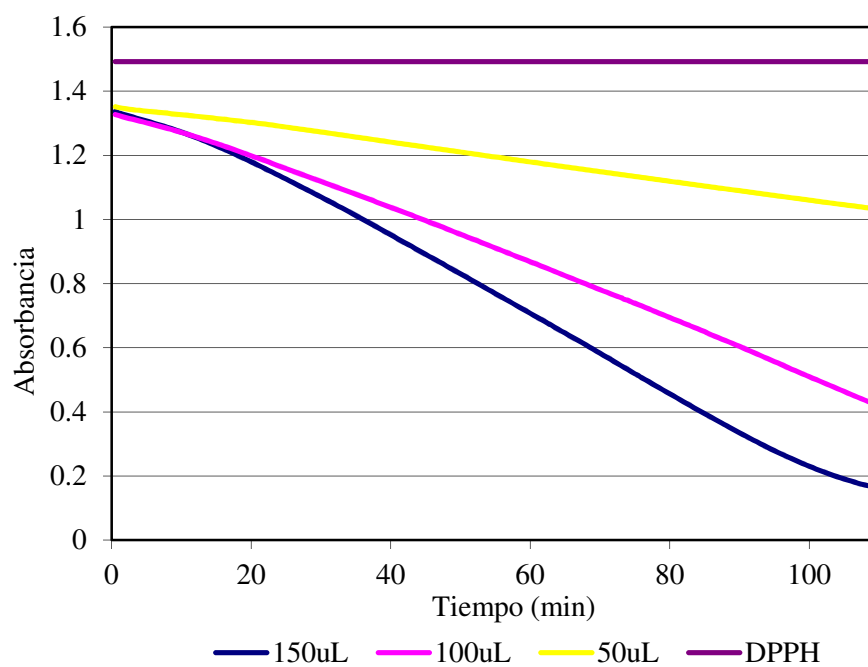
**Figura 78.** Cinética de inhibición de DPPH de CO



**Figura 79.** Cinética de inhibición de DPPH de DCO-15



**Figura 80.** Cinética de inhibición de DPPH de DCO-30



**Figura 81.** Cinética de inhibición de DPPH de DCO-60

#### 12.4. Determinación del catalizador en las reacciones de transesterificación

La cantidad de catalizador se estima a partir del valor del índice de acidez. Para el aceite de ricino deshidratado a 15 min se calculó de la siguiente manera:

$$IA = 4.98 \text{ mgKOH/g}$$

$$\text{Peso de catalizador} = \frac{4.98 \text{ mgKOH}}{g} + \frac{8 \text{ mgKOH}}{g} = 12.98 \text{ mgKOH / g}$$

Para el peso de aceite igual a  $W_{\text{DCO}} = 18,339\text{g}$ , entonces

$$W_{\text{cat}} = \frac{12.98 \text{ mgKOH}}{g} \times 18,339 \text{ g} = 0,2380 \text{ gKOH}$$





# GLOBE CHEMICALS GMBH

GLOBE CHEMICALS GMBH, Spohrstrasse 2-D-22083 Hamburg - Phone: + 49 (40) 271525-0 - Fax: + 49 (40) 271525-25 E-mail: info@globe-chemicals.com

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

PRODUCT : CASTOR OIL USP GRADE  
QUANTITY : 16 MT NET  
CONTRACT : 82.828  
BATCH NO : U/042/15/12/07

PARAMETERS	ANALYSIS RESULTS	REQUIREMENT
Distinction from most other fixed oils	Complies	Passes
Colour on 1 inch Loviband cell untometer (V+5R)	1.5 units	3.7 units max
Iodine value (WIJS)	86.79	83-88
Heavy Metals (Lead)	Complies	0.001%
Saponification Value	179.34	178-182
Specific Gravity at 25/25°C	0.9582	0.957-0.961
FFA	0.63%	1% max.
Hydroxyl Value	161.18	160-168.

These data are passed on according to our best Knowledge and believe that these data are correct and that they are the same as of the quality of goods delivered, however this does not release you from the duty to make an international entrance quality control immediately upon receipt of the goods.

GLOBE CHEMICALS GMBH  
-Chemical Division-